

Karl Hartmann

**TRENNSÄULEN
IN DER GASCHROMATOGRAPHIE**

Frankfurt am Main 1965



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551901_0077

TRENNSÄULEN
IN DER GASCHROMATOGRAPHIE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

vorgelegt von
Karl Hartmann
aus Frankfurt am Main

1965

Gedruckt mit Genehmigung der Naturwissenschaftlichen
Fakultät unter dem Dekanat von Professor Dr. H. Lehmann.



1. Gutachter: Professor Dr. Istvan Halász
2. Gutachter: Professor Dr. Hermann Hartmann

Tag der mündlichen Prüfung: 13. Juli 1965

Inhaltsübersicht

- I. Einleitung
 - 1. Thema der Arbeit
 - 2. Grundbegriffe, Formeln und Symbole
- II. 1. Verschiedene Kolonnentypen, ihre charakteristischen Merkmale und Unterschiede in Bezug auf Konstruktion und Kolonnenkonstanten
- III. 1. Vergleich von Kolonnen
 - 2. Performance Parameter und Performance Index
- IV. 1. Gesichtspunkte zur Optimierung einer Kolonne
 - 1.1. Optimierung nach der Zeit für eine gegebene Kolonne
 - 1.2. Optimierung nach dem Performance Parameter
 - 1.3. Optimierung nach dem kleinsten Produkt $t_{ne} \times \Delta p_{ne}$
 - 2. Beispiele für die Optimierungen einer Kolonne
 - 2.1. Messungen zur Bestimmung der Kolonnenradien sowie der mechanischen Kolonnengüte
 - 2.1.1. Der mechanische Innendurchmesser des Kapillarrohres
 - 2.1.2. Der mittlere Durchmesser
 - 2.1.3. Der Durchmesser aus der Permeabilität
 - 2.1.4. Der IF-Faktor
 - 2.1.5. Bestimmung von r_{mittel}
 - 2.1.6. Berechnung von r_{perm}
 - 2.1.7. Berechnung des IF-Faktors
 - 2.1.8. Der Beschichtungsfaktor CF
 - 2.2.1. Vorbereitende Messungen für die Optimierung
 - 2.2.2. Optimierung der Kolonne nach der Zeit
 - 2.2.3. Optimierung nach dem Performance Parameter
 - 2.2.4. Optimierung nach dem kleinsten Produkt $t_{ne} \times \Delta p_{ne}$

3. Berechnung und Optimierung einer Kolonne für ein anderes Trennproblem als bei der Bezugsmessung
 - 3.1. Optimierung einer gegebenen Kolonne
 - 3.2. Berechnung einer Kolonne unter Optimierung auf dem Performance Parameter
 - 3.3. Optimierung nach dem kleinsten Produkt $t_{ne} \times \Delta p_{ne}$
4. Berechnung eines Chromatogrammes für die Trennung von $n-C_5$, $n-C_6$, $n-C_7$, $n-C_8$
5. Fehler und Grenzen der Berechnungsmöglichkeiten
 - 5.1. Der Hauptfehler
 - 5.2. Wo treten Fehler auf?
 - 5.2.1. Optimierung einer gegebenen Kolonne für die Grundmessung
 - 5.2.2. Optimierung für ein anderes Trennproblem als das der Grundmeßreihe

V. Experimenteller Teil

1. Die Kolonnen und ihre Herstellung
 - 1.1. Klassisch gepackte Kolonnen
 - 1.2. Dünnschicht-Glaskugel-Kolonnen
 - 1.3. Dünnschicht-Glaskugeln
 - 1.4. Gepackte Kapillarkolonnen
 - 1.5. Dünnschicht-Kapillarkolonnen
 - 1.6. Klassische Kapillarkolonnen
2. Überprüfung von Kolonnen
3. Auswahl der Temperaturen und des Trennproblems
4. Auswahl der Konzentration an flüssiger Phase
5. Beschreibung der Messungen und der benutzten Apparaturen

VI.

Meßergebnisse

1. Auswahl der gemessenen Kolonnen
2. Meßergebnisse der ausgewählten Kolonnen
3. Bemerkung zu den Messungen
4. Experimenteller Vergleich des Performance Parameter mit dem Performance Index
5. Vergleich der Kolonnen
 - 5.1. Im speziellen Fall unter den vorliegenden Bedingungen
 - 5.2. Vergleich von Kolonnen allgemein
 - 5.3. Vergleich der Kolonnen bei gleichem k' -Wert und gleichem Meßproblem

VII. 1.

Tabellen

2. Abbildungen

VIII.1.

Zusammenfassung

2. Ausblick

Verzeichnis häufig gebrauchter Symbole

Literaturverzeichnis

I. Einleitung

Die "Gas-Liquid Chromatography" und speziell die Entwicklung und die Kenntnis über Trennkolonnen hat seit der erstmaligen bewußten Anwendung durch James und Martin (1) im Jahre 1952 bis zum heutigen Tag eine stürmische Entwicklung durchgemacht. Dies ist im besonderen an der Zahl der jährlich zunehmenden Veröffentlichungen und den zahlreichen Tagungen zu erkennen. Es werden immer schwierigere Trennleistungen beschrieben und neue Techniken zur Herstellung neuer und auch besserer Trennkolonnen gefunden. Auch die von James und Martin (1),(2) zunächst klar erscheinende Theorie wurde durch zahlreiche Arbeiten zwar allgemeiner, jedoch gleichzeitig komplizierter und undurchsichtiger. Dies führte soweit, daß GOLAY auf dem gas-chromatographischen Symposium in Brighton 1964 in einem Diskussionsbeitrag erklärte, daß man heute mit immer mehr Formeln immer weniger beschreiben könne.

Bald zeigte es sich, daß die Trennwirksamkeit neu entwickelter Kolonnentypen nicht immer eindeutig mit der Angabe der HETP beschrieben werden kann. Es wurden zahlreiche Versuche unternommen, neue Begriffe für die Leistungsfähigkeit einer Kolonne zu finden. Auf eine Aufzählung sei hier verzichtet. Eine für diese Arbeit entscheidende Zusammenfassung der Grundlagen und der letzten Erkenntnisse gab Heine (3).

Für die weitere Entwicklung auf dem Gebiet der Gas-Chromatographie ist es notwendig zu versuchen, diese Fülle von Gedanken und Experimente zu ordnen und wenn möglich, einfache Beziehungen zu finden, die dem Praktiker genügend Aufschluß über die Leistungsfähigkeit der einzelnen Kolonnentypen untereinander und für bestimmte Trennprobleme geben können.

I.1. Thema der Arbeit.

Es soll an Hand von Messungen gezeigt werden, daß die von Halasz vorgeschlagene (4) Ordnung der Kolonnentypen durch die kontinuierliche Änderung wesentlicher Kolonnendaten berechtigt ist. Ferner soll gezeigt werden, daß auf Grund von einigen Messungen weniger Chromatogramme des Trennproblems unter bestimmten Analysenbedingungen, die notwendigen optimalen, experimentellen Daten des Trennproblems zu berechnen sind. Außerdem soll gezeigt werden, daß unter gewissen Voraussetzungen, auch die optimalen Bedingungen für ein nicht zu weit am Rande liegendes Trennproblem mit guter Näherung zu berechnen sind. Aus all diesen Messungen ergibt sich dann von selbst die Frage nach der "besten" Kolonne überhaupt, die letzten Endes durch einen Kolonnenvergleich zu beantworten wäre.

I.2. Grundbegriffe, Formeln und Symbole.

Auf eine Betrachtung der Theorie der Gas-Chromatographie kann hier verzichtet werden. Es wird auf die zahlreichen bekannten Standardwerke hingewiesen. Eine für diese Arbeit grundlegende Zusammenfassung der Faktoren mit dem Blick auf einen Kolonnenvergleich und die sich daraus ergebenden Möglichkeiten gab Heine (3). Die wichtigsten Überlegungen und die notwendigen Formeln seien hier zusammengestellt.

Aus einem Chromatogramm, wie es uns der Versuch liefert, Abb. 1, kann man die nachfolgenden Daten entnehmen und in den weiter unten aufgezeigten Formeln zur Berechnung der uns interessierenden Größen verwenden.

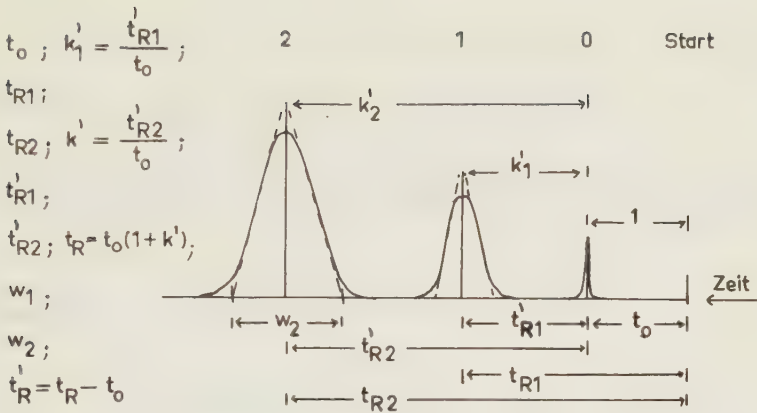


Abb. 2

Aus diesen experimentell ermittelten Daten errechnen sich die nach den jetzigen Kenntnissen zur Beurteilung von Kolonnen notwendigen Werte mit Hilfe der nachfolgend aufgeführten Formeln.

Die relative Breite eines Peaks oder die Anzahl der theoretischen Trennstufen (5) ist uns durch den Ausdruck

$$n = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 \quad (1)$$

gegeben. Andere Autoren (Lit. 6,7) geben eine Definition der Bodenzahl

$$n_1 = 16 \frac{t_R \cdot t'_R}{w^2} = \frac{k'}{1 + k'} \cdot n \quad (2)$$

die aber für diese Arbeit ohne Bedeutung ist.

Eine effektive Anzahl von theoretischen Stufen N (Lit.10) wurde definiert

$$N = 16 \left(\frac{t'_R}{w} \right)^2 \quad (3)$$

Es läßt sich zeigen, daß

$$N = \left(\frac{k'}{1+k'} \right)^2 \cdot n \quad (4) \text{ ist.}$$

Aus n bzw. N errechnen sich h , die Höhe einer theoretischen Trennstufe bzw. H , die effektive Höhe einer theoretischen Trennstufe.

$$h = \frac{L}{n} \quad (5) \quad H = \frac{L}{N} \quad (5a) \text{ wobei } L = \text{Länge der Kolonne.}$$

Zwei Peaks haben eine relative Lage zueinander, die sich aus den relativen Retentionszeiten errechnen läßt.

$$r_{1,2} = \frac{t_{R2}-t_0}{t_{R1}-t_0} = \frac{t'_{R2}}{t'_{R1}} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{k_2}{k_1} \quad (6)$$

wobei

$$k' = \frac{k}{a} = k \cdot \frac{V_L}{V_g} \quad (7) \text{ und } a \text{ für eine Kolonne kon-}$$

stant ist.

Aus (7) ist zu ersehen, daß die relative Lage der Peaks zum Inertgas durch das von der Kolonnenkonstruktion abhängige

Phasenverhältnis $a = \frac{V_g}{V_L}$ bestimmt ist. Die relative Lage der Peaks 1 und 2 zueinander hängt dagegen nicht von der Kolonnenkonstruktion sondern nur von der relativen Flüchtigkeit (Gl.6) der beiden Stoffe ab, dem Verhältnis der Verteilungskoeffizienten in der flüssigen Phase.

Die Angabe der Anzahl der theoretischen Trennstufen einer Kolonne kann kein ausreichendes Maß für die Trennwirksamkeit für ein bestimmtes Trennproblem darstellen. Ein wirkliches Maß für die Kolonnenwirksamkeit oder das Auflösungsvermögen, ist die Fähigkeit einer Trennsäule zur Trennung zweier Stoffe. Dieses

Auflösevermögen ist wie folgt definiert:

$$R = 2 \cdot \frac{t_{R2} - t_{R1}}{w_1 + w_2} = 2 \cdot \frac{t'_{R2} - t'_{R1}}{w_2 + w_1} = 2 \cdot \frac{\Delta t_{R12}}{w_1 + w_2} \quad (8)$$

Für eng benachbarte Peaks und k' -Werte größer als 2,0 kann man folgendes setzen

$$\frac{t'_{R2}}{w_2} = \frac{t'_{R1}}{w_1} = \frac{t'_R}{w}$$

Aus (8) und (4) ergibt sich dann

$$R = \frac{r_{12}^{-1}}{r_{12}} \cdot \sqrt{\frac{N}{16}} = \frac{r_{12}^{-1}}{r_{12}} \cdot \frac{k'}{1+k'} \cdot \sqrt{\frac{n}{16}} \quad (9)$$

k' , n oder N beziehen sich auf den Peak mit der größeren Retentionszeit

Eine hinreichende Trennung eines bestimmten Substanzpaares wird dann angenommen, wenn $R = 1,5$ ist. Für alle nachfolgenden Ausführungen wird eine solche Auflösung gesetzt und die damit im Zusammenhang stehenden Formeln mit dem Index ne versehen.

Aus der Gleichung (9) ergibt sich dann

$$N_{ne} = \left(\frac{6 \cdot r_{12}}{r_{12}^{-1}} \right)^2 \quad (10)$$

und für

$$n_{ne} = \left(\frac{6 \cdot r_{12}}{r_{12}^{-1}} \right)^2 \cdot \left(\frac{1+k'}{k'} \right)^2 \quad (10a)$$

Daraus ergibt sich unmittelbar die notwendige Länge L_{ne} für eine Kolonne (vgl. Gl. 5a)

$$L_{ne} = \frac{L}{N} \cdot N_{ne} = H \cdot N_{ne} \quad (11) \text{ oder}$$

$$L_{ne} = h \left(\frac{1+k'}{k'} \right)^2 \cdot \left(\frac{6 \cdot r_{12}}{r_{12}^{-1}} \right)^2 \quad (11a)$$

Bisher wurden nur Aussagen über die analytischen Eigenschaften einer Kolonne gemacht. Zwei weitere Größen sind für die Charakterisierung einer Kolonne von Wichtigkeit. Neben der Analysenzeit und dem Druck ist die Permeabilität eine bedeutende Kenngröße. Die Gasdurchlässigkeit wird durch den spezifischen Permeabilitätsfaktor beschrieben und hat die Dimension cm^2 . Sie ist uns durch den Ausdruck

$$K = \frac{\eta \cdot L \cdot \bar{u}}{\Delta p \cdot j'} \quad (12)$$

gegeben.

L = Kolonnenlänge

η = Viskosität des Trägergases

$\bar{u}$ = Lineare Geschwindigkeit des Trägergases

Δp = Druckdifferenz zwischen Ein- und Ausgang der Kolonne

j' = Druckkorrektionsfaktor (s.u.)

Die Permeabilität ist unabhängig von der Art des Trägergases, der Kolonnenlänge und der Temperatur.

Bei gepackten Kolonnen ist die Permeabilität unabhängig vom Kolonnenradius, jedoch wächst sie mit dem Quadrat des Teilchendurchmessers. Wie die Gleichung von KOZENY CARMAN zeigt, hat die Packungsdichte der Trennsäule gleichfalls einen Einfluß. (Lit. 11,12).

Die Permeabilität einer idealen offenen Kolonne ist nur eine Funktion des Kolonnendurchmessers und wächst mit dem Quadrat des Kolonnenradius.

Bei einer Berechnung der mittleren linearen Geschwindigkeit $\bar{u}$ des Trägergases in einer gas-chromatographischen Kolonne muß man die Kompressibilität des Gases beim Durchlaufen der Trennsäule mit einem Korrektionsfaktor berücksichtigen. Wie gezeigt wurde (Lit.3) läßt sich aus dem druckkorrektionsfaktor

von Martin ein j' ableiten

$$j' = \frac{3}{4} \cdot \frac{4 + 4(\Delta p/p_0) + (\Delta p/p_0)^2}{3 + 3(\Delta p/p_0) + (\Delta p/p_0)^2}$$

Der Vorteil ist der, daß man j' direkt als Funktion des Druckabfalls angeben und in die Gleichungen einsetzen kann. Tabelle 1 zeigt eine Reihe von Werten, wie sie bei den späteren Berechnungen benötigt werden. Die Abhängigkeit von j' von $\Delta p/p_0$ ist in Abbildung 2 dargestellt.

Tabelle 1

$\Delta p/p_0$	0	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	∞
j'	1.000	0,987	0,964	0,943	0,923	0,907	0,892	0,881	0,871	0,750

Man kann zeigen, daß

$$j' = \frac{p_1^2 - p_0^2}{2 p_0 \Delta p} \quad (14)$$

Außerdem ist

$$j' = \frac{(p_1/p_0) + 1}{2} \cdot j \quad (15)$$

Die notwendige Analysenzeit ist

$$t_{ne} = \frac{t_R}{n} n_{ne} \quad (16b)$$

Es läßt sich zeigen, daß

$$t_{ne} = \frac{h}{\bar{u}} \cdot \left(\frac{6 \cdot r_{12}}{r_{12} - 1} \right)^2 \cdot \frac{(1+k')^3}{(k')^2} \quad (16a)$$

oder

$$t_{ne} = \frac{H}{\bar{u}} \cdot (1+k') \cdot N_{ne} \quad (16)$$

ist.

Der für ein bestimmtes Analysenproblem notwendige Druckabfall ist durch den Druckabfall pro Boden mal der notwendigen Bodenzahl, durch die Viskosität, die Permeabilität und durch die sich aus der Bodenhöhe ergebende lineare Geschwindigkeit des Trägergases gegeben.

$$\Delta p_{ne} = H \cdot \bar{u} \left(\frac{\eta}{K \cdot j} \right) \cdot N_{ne} \quad (17)$$

Die für die späteren Berechnungen verwendeten Ausdrücke sollen nun nachfolgend noch einmal zusammengestellt werden. Alle Formeln lassen sich mit Hilfe einfacher Messungen aus dem Chromatogramm und den bekannten Analysenbedingungen berechnen. Alle Ausdrücke beziehen sich auf die notwendige Anzahl von Trennstufen (Gl. 10, 10a) und erhalten deshalb den Index "ne".

$$N_{ne} = \left(\frac{6 \cdot r_{12}}{r_{12} - 1} \right)^2 \quad (10)$$

$$n_{ne} = \left(\frac{1 + k'}{k'} \right)^2 \cdot N_{ne} \quad (10a)$$

$$t_{ne} = \frac{H}{\bar{u}} (1 + k') \cdot N_{ne} \quad (16)$$

$$t_{ne} = \frac{H \cdot L}{K} \cdot \frac{\eta}{\Delta p \cdot j} \cdot (1 + k') \cdot N_{ne} \quad (18)$$

$$t_{ne} = \frac{h}{\bar{u}} \cdot \frac{(1 + k')^3}{(k')^2} \cdot N_{ne} \quad (16a)$$

$$t_{ne} = \frac{t_R}{N} \cdot N_{ne} \quad (16c)$$

$$L_{ne} = \frac{L}{N} \cdot N_{ne} = H \cdot N_{ne} \quad (11)$$

$$L_{ne} = h \cdot \left(\frac{1 + k'}{k'} \right)^2 \cdot N_{ne} \quad (11a)$$

$$\Delta p_{ne} = \frac{\Delta p}{N} \cdot N_{ne} = \frac{\Delta p}{L} \cdot H \cdot N_{ne} = \frac{\eta}{j \cdot K} \cdot \bar{u} \cdot H \cdot N_{ne} \quad (17)$$

$$\Delta p_{ne} = \frac{\eta}{j \cdot K} \cdot \bar{u} \cdot h \cdot \left(\frac{1 + k'}{k'} \right)^2 \cdot N_{ne} \quad (17a)$$

Wie aus Gleichung (4) zu ersehen ist, unterscheiden sich N und

n nur durch einen konstanten Faktor. Aus Gründen der leichten Handhabung, sollen künftig nur die Gleichungen verwendet werden, die N bzw. H enthalten. Die Ausdrücke werden dadurch für die Rechnungen sehr bequem (11,17,16).

In Abbildung (12) ist die Abhängigkeit des Umrechnungsfaktors von k graphisch dargestellt.

$$L_{ne} = H \cdot N_{ne} \quad (11) \quad \Delta p_{ne} = \frac{\gamma}{j \cdot K} \cdot \bar{u} \cdot H \cdot N_{ne} \quad (17) \quad t_{ne} = \frac{H}{\bar{u}} \cdot (1+k) \cdot N_{ne} \quad (16)$$

Hierin ist L_{ne} nicht unabhängig von Δp_{ne} , so daß wir mit zwei Gleichungen auskommen (16,17).

Schreiben wir die Gleichung (18) in folgender Form auf,

$$t_{ne} = \underbrace{\frac{H \cdot L}{K}}_I \cdot \underbrace{\frac{\gamma}{\Delta p \cdot j}}_{II} \cdot \underbrace{(1+k) \cdot N_{ne}}_{III}$$

dann erkennt man, daß der Faktor I charakteristisch für die Kolonne ist. Der Faktor II bezieht sich nur auf das Trägergas, während Faktor III das Trennproblem berücksichtigt.

Wäre der Faktor I wirklich unabhängig vom Trennproblem, dann müßte man bei einem einmal gemessenen Faktor I alle weiteren Trennprobleme berechnen können. Es steckt aber in Faktor I noch H, das bei kleinen k-Werten zunächst zunimmt und schließlich rasch nach Null tendiert. Außerdem ist H noch abhängig von der linearen Geschwindigkeit des Trägergases, die durch die Druckänderung längs der Kolonne variiert wird.

Welche Möglichkeiten sind nun denkbar, um H bestimmen zu können?

1. Es ist eine neue Bodenhöhe zu definieren, die unabhängig vom k-Wert ist. Dieses Unterfangen dürfte außerordentlich schwierig, wenn nicht sogar unmöglich sein. Außerdem müßten unsere bisher recht einfachen Gleichungen, die mit der Annahme der Gültigkeit von h bzw. H aufgestellt wurden, neu erarbeitet werden. Es bleibt jedoch weiterhin das Problem der Abhängigkeit von der linearen Geschwindigkeit des Trägergases.

2. Die Bodenhöhe für eine Substanz ist aus einer Schar von Messungen mit bestimmten linearen Geschwindigkeiten zu ermitteln und graphisch darzustellen. Dies läuft auf eine Aufnahme einer H gegen $\bar{u}$ Kurve hinaus (z.B. Abb. 6)

3. Wie es sich später zeigen wird, arbeiten wir im allgemeinen bei hohen linearen Geschwindigkeiten, das heißt, wenn wir die H gegen $\bar{u}$ - Kurve anschauen, rechts vom Minimum der kleinsten Bodenhöhe. Bringt man auf diese Kurve die van Deemter-Gleichung (Lit. 14) zur Anwendung, welche formal so aufgeschrieben werden kann

$$H = A + \frac{B}{\bar{u}} + C\bar{u} \quad (19)$$

so erkennt man, daß H bei großem $\bar{u}$ vorwiegend von dem letzten Glied bestimmt wird, d.h. man bestimmt C den Neigungswinkel der Asymptoten. Dann kann man für einen gewissen Bereich und mit guter Annäherung H bestimmen.

II.1 Verschiedene Kolonnentypen und ihre charakteristischen Merkmale und Unterschiede in Bezug auf Konstruktion und Kolonnenkonstanten

Nach einem Vorschlag von Halasz kann man die bisher bekannten Kolonnenkonstruktionen zu sechs Kolonnentypen zusammenfassen, die jetzt nachfolgend im einzelnen beschrieben werden sollen.

- a) Klassisch gepackte Trennkolonnen wurden von James und Martin (Lit. 1) 1952 zum ersten Mal für Gaschromatographische Trennungen angewendet. Charakteristisch für diesen Kolonnentyp ist, daß der Teilchendurchmesser der regelmäßig gepackten Füllung kleiner als $1/8 - 1/10$ des Kolonnendurchmessers ist. Der letztere liegt dabei zwischen 1 und 6 mm. Die Permeabilität dieser Säulen wird nur durch die Teilchengröße bestimmt.
- b) Golay schlug 1957 vor, ein Kupferrohr von geringem Innendurchmesser (0,1-1,0 mm) mit einem dünnen Film einer statii-

onären Phase zu überziehen. Die Permeabilität einer solchen Trennsäule wird nur durch den Röhrendurchmesser bestimmt.

Zwischen diesen beiden Eckpfeilern von Gas-Chromatographischen Kolonnen wurden alle Übergänge geschaffen.

- c) Um die langen Aufenthaltszeiten im Inneren von porösen Körpern zu verringern, wurden undurchlässige Glaskugeln mit einer dünnen Schicht bestehend aus fein gemahlenem Festkörper und der stationären Phase überzogen. Die Teilchengröße der Glaskugeln ist wie unter a).
- d) Die Glaskugeln werden nur mit einem dünnen Film der stationären Phase überzogen. Teilchengröße der Glaskugeln wie unter a).
- e) Gepackte Kapillarkolonnen. Die Teilchengröße der unregelmäßig gepackten Kolonnen liegt bei etwa $1/3$ - $1/5$ des Kolonnendurchmessers.
- f) Dünnschicht Kapillarkolonnen. Eine offene Röhre, mit einem inneren Durchmesser von 0,2-1,0 mm, wird innen mit einer dünnen Schicht von Festkörper und stationärer Phase überzogen. Die Permeabilität der offenen Röhre wird dadurch nur unwesentlich verändert.

Wie die einzelnen Kolonnentypen untereinander im Zusammenhang stehen, zeigt die Abb. (3) (Lit.4).

Die deutschen Bedeutungen und die Abkürzungen sind aus der nachstehenden Tabelle zu entnehmen.

I		Packed columns	Gepackte Kolonnen
IA		Packed-classical	Klassisch gepackte Kolonnen
IA1	CP	Porous core <u>cl.</u> packed	Poröser Träger klass. gep.
IA2		Impenetrable core	Undurchlässiger Träger

IA2a	PLB	<u>Porous layer bead</u>	Dünnschicht Kugeln
IA2B	B	<u>Thin film bead</u>	Dünnschicht Kugeln
IB	PC	<u>Packed capillary</u>	Gepackte Kapillaren
II		<u>Open tubes</u>	Offene Röhren
IIA	PLOT	<u>Porous layer open tube</u>	Dünnschicht offene Röhren
IIB	COT	<u>Class. cap. open tube</u>	Klassische Kapillaren
GLC	-	<u>Gas-Liquid-Chromatography</u>	Gas-Flüssigkeits-Chrom.
GAC	-	<u>Gas-Adsorption-Chrom.</u>	Gas-Adsorptions-Chrom.
GSC	-	<u>Gas-Solid-Chromatography</u>	Gas-Festkörper-Chrom.

Wie aus der Abb.(3) zu entnehmen ist, lassen sich die Kolonnen in zwei Hauptgruppen unterteilen. Die gepackten Kolonnen I unterscheiden sich von den offenen Röhren II hauptsächlich durch ihre Permeabilität. Diese hängt bei I hauptsächlich von der Teilchengröße des Trägers ab, während die der offenen Röhren eine Funktion des inneren Durchmessers ist. Die Permeabilität von I liegt zwischen $1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ und $20 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$ und die von II zwischen 150 und $1000 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$. Im allgemeinen ist das Phasenverhältnis V_g/V_l der gepackten Kolonnen I kleiner als das von offenen Röhren. Ausnahmen sind natürlich möglich.

Die gepackten Kolonnen werden unterteilt in gepackte Kolonnen und gepackte Kapillarkolonnen. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen Kolonnentypen ist das Verhältnis vom inneren Durchmesser der Kolonne zur Teilchengröße des Trägers.

Bei den gepackten Kolonnen ist die Packung regelmäßig und die Teilchengröße kleiner als $1/8$ bis $1/10$ des Kolonnendurchmessers, wobei der letztere üblicherweise zwischen 1 und 6 mm liegt.

Bei den locker und unregelmäßig gepackten Kapillarkolonnen ist der Teilchendurchmesser des Trägers immer größer als $1/3$ bis $1/5$ des Kolonnendurchmessers. Das Volumen des Trägers nimmt weniger

als $2/3$ des Kolonnenvolumens ein. Die lineare Trägergasgeschwindigkeit wächst nicht monoton in Richtung der Kolonnenachse an. Dadurch tritt eine mechanische Durchmischung der beweglichen Phase ein. Der innere Durchmesser dieser Kolonnen ist normalerweise kleiner als 1 mm und die Probengröße liegt in der Größenordnung von 10^{-6} g.

Die $H-\bar{u}$ - Kurve verläuft flacher als die einer gepackten Kolonne, während die minimalen Bodenzahlen fast die gleichen sind. Die Permeabilität ist etwa 6-10 mal größer als die der gepackten Kolonne mit gleichem Trägermaterial. Permeabilität und Phasenverhältnis liegen bei gepackten Kapillar-Kolonnen zwischen gepackten und offenen Kolonnen. Die Permeabilität ist relativ groß und die H-Werte sind vergleichbar mit anderen Kolonnen. Es können daher besonders bei Festkörpergaschromatographie schnelle Analysen durchgeführt werden.

Eine weitere Unterteilung der gepackten Kolonnen ist dadurch möglich, daß man zwischen Trägermaterial, welches porös ist und Trägermaterial, welches gasundurchlässig ist, unterscheidet.

Klassisch gepackte Kolonnen enthalten im allgemeinen poröses Trägermaterial mit verhältnismäßig großer Oberfläche. Vergleicht man das Phasenverhältnis dieses Kolonnentyps mit anderen, so findet man hier das kleinste. Nachteilig ist, daß der Massentransport durch die im Inneren der relativ großen Teilchen des Trägermaterials liegenden Poren verzögert wird. Entsprechend der Natur der stationären Phase können diese Kolonnen für GSC, GAC und GLC verwendet werden. Gepackte Säulen mit undurchlässigem Träger haben den Vorteil, daß der Massentransport durch die Poren nicht behindert wird. Es wird vorzugsweise Glas wegen seiner geringen chemischen Aktivität als Trägermaterial verwendet. Die zur Verfügung stehende Oberfläche ist jedoch verhältnismäßig klein. Prinzipiell kann auch jedes andere Material verwendet werden. Besonders geeignet sind Metallkugeln aus korrosionsfestem Material. Infolge ihrer guten Wärmeleitfähigkeit können sie örtliche Temperaturschwankungen schneller ausgleichen. Die Permeabilität solcher Kolonnen ist infolge der

sich ergebenden höheren Packungsdichte größer.

Belegt man undurchlässige Kerne mit einer flüssigen Phase, so entsteht eine neue Gruppe. Diese Kolonnen werden in der Literatur oft als "glass bead column" bezeichnet. Die glatte, relativ kleine Oberfläche, kann jedoch nur mit einem dünnen Film belegt werden, da es sonst an den Berührungsstellen zu Pfützenbildung kommt. Kleine Filmdicken sind für einen schnellen Massentransport notwendig. Neben Glaskugeln werden hier auch gerne Metallkugeln verwendet.

Eine weitere Gruppe ergibt sich, wenn man einen undurchlässigen Kern mit einer dünnen Schicht eines Festkörpers bedeckt. Wir gelangen zu den "Dünnschicht-Kugel-Kolonnen". Betrachtet man die Geschwindigkeit des Massentransportes und das Phasenverhältnis, so liegt diese Gruppe zwischen den klassisch gepackten und den Kapillarkolonnen.

Eine offene Röhre, deren innere Oberfläche mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm belegt ist, bezeichnet man als Kapillarkolonne. Dieser Kolonnentyp hat die größte Permeabilität und das größte Phasenverhältnis. Er ist besonders für schwierige Trennprobleme geeignet, wenn die k' -Werte im Bereich von 0,5 bis 4 liegen. Der praktische Innendurchmesser der Kolonnen liegt bei ca 0,25 mm und die mittlere Filmdicke bei 0,1 bis 1,0 μ . Das Auflösungsvermögen (Gl. 8) nimmt mit steigendem Radius rasch ab. Die Stabilität des Filmes ist für die Lebensdauer verantwortlich.

Belegt man eine offene Röhre mit einer dünnen Schicht von porösem Trägermaterial, so gelangt man zu den "Dünnschicht-Kapillarkolonnen". Das Phasenverhältnis ist um 5 bis 20 mal kleiner als das der offenen Röhre. Das gestattet die Verwendung kürzerer Kolonnen. Die Permeabilitäten sind etwa gleich. Ein Vorteil ist, daß diese Kolonnen für GLC, GAC und GSC verwendet werden können. Die Phasenverhältnisse und die Permeabilitäten nehmen von links nach rechts zu (Abb. 3). Die maximalen Probenmengen oder die Belastbarkeiten sinken in der gleichen Richtung.

Die Abgrenzung der Kolonnentypen untereinander ist nicht streng, so daß Überlappungen möglich sind.

III.1. Vergleich von Kolonnen.

Aus der Destillationstechnik (Lit. 15,16) wurde der Begriff des theoretischen Bodens von James und Martin (Lit.1) für die Charakterisierung einer gaschromatographischen Kolonne übernommen. Die Höhe eines theoretischen Bodens h wurde als Maß für die Güte einer Kolonne betrachtet, während die Gesamtzahl n ein Ausdruck für die Trennwirksamkeit darstellte.

Diese Betrachtungsweise war so lange erfolgreich, als nur eine Kolonnenart bekannt war und man sie nur auf eine Kolonnenkonstruktion anwandte. Im Laufe der Entwicklung der Gaschromatographie wurden jedoch die bereits oben beschriebenen Typen gefunden und es stellte sich rasch heraus, daß der Bodenbegriff allein für die Beurteilung von Kolonnen nicht ausreicht.

Versuche wurden unternommen um einen neuen Begriff und neue Definitionen zu schaffen, die für alle Kolonnentypen gleiche Gültigkeit haben sollten.

Ein oft diskutiertes Maß für die Güte einer Kolonne definierte GOLAY. Es ist der Performance Index PI. (Lit. 17,18).

$$PI = 307 \cdot h^2 \cdot \frac{\eta}{K} \cdot \frac{(k)^4}{(1+k)^3 (k+1/16)} \quad (20)$$

$$PI = 307 \cdot h^2 \cdot \frac{\eta}{K} \cdot \frac{1+k}{k+1/16} \quad (20a)$$

III.2. Im allgemeinen interessiert den Analytiker bei der Auswahl von gaschromatographischen Kolonnen der für eine bestimmte Trennaufgabe notwendige Aufwand an apparativen Einrichtungen und die für die Ausführung der Analyse notwendige Zeit. Der apparative Aufwand ist vorwiegend durch den für eine Analyse notwendigen Druck bestimmt. Wir benötigen also einen

Zusammenhang zwischen dem notwendigen Druck und der notwendigen Analysenzeit. Dieser ist uns durch die Gleichung (18) gegeben. Wie schon ausgeführt wurde, enthält der Ausdruck, der für alle Kolonnentypen gültig ist, drei Faktoren, die für die Kolonnenkonstruktion I, das Trägergas II und das Trennproblem III stehen. Wollen wir nun die Kolonnen miteinander vergleichen, so müssen wir möglichst viele, allen Kolonnen gemeinsame Konstanten suchen oder schaffen und diese bei allen Messungen konstant halten.

Am einfachsten gelingt dies für N_{ne} , die notwendige Trennstufenzahl. Wir verwenden für alle Messungen das gleiche einfache Meßproblem, das von allen untersuchten Kolonnen gelöst werden muß. Ferner verwenden wir bei allen Messungen das gleiche Trägergas. Damit eliminieren wir den Einfluß der Viskosität η im Faktor II. Außerdem ist η implizit in h enthalten. Alle anderen Daten hängen von der Kolonnenart bzw. Konstruktion ab, deren Eigenschaften ja gerade untersucht werden sollen.

Man kann außerdem den k' -Wert konstant halten, indem man die Temperatur variiert. Der k' -Wert ist über den Verteilungskoeffizienten k temperaturabhängig, während a eine typische Kolonnenkonstante darstellt. Ändert man die Temperatur von Kolonne zu Kolonne, so ändert man die Viskosität und beeinflusst außerdem h . Da man zunächst die Temperatur für den gewünschten k' -Wert nicht kennt, ist es zweckmäßiger zunächst alle Kolonnen bei verschiedenen konstanten Temperaturen zu messen. Aus den Meßwerten kann man dann den gesuchten k' -Wert graphisch ermitteln. Man kann jedoch auch bei Kenntnis des Phasenverhältnisses der Kolonne und der Temperaturabhängigkeit des Verteilungskoeffizienten k die gewünschten k' -Werte berechnen. Den günstigsten Wert für k' überhaupt findet man, wenn man den nachfolgenden Ausdruck differenziert.

$$t_{ne} = \frac{h}{u} \cdot \frac{(1+k)^3}{(k')^2} \cdot N_{ne} \quad (16a)$$

Man findet k_{opt} etwa 3,1.

Wie wir gesehen haben, ist das Produkt (Lit. 3) aus den beiden notwendigen Größen Δp_{ne} und t_{ne} ein Maß für die Güte einer Kolonne. Je kleiner es ist, um so günstiger ist die Kolonne vom Standpunkt des Analytikers zu beurteilen.

$$PP = \Delta p_{ne} \cdot t_{ne} = H^2 \cdot (1+k') \cdot \frac{\eta}{K \cdot j^3} \cdot N_{ne}^2 \quad (21)$$

Die linke Seite der Gleichung soll Performance Parameter (Lit.4) genannt werden und das Symbol PP erhalten. Die Gleichung kann auch wie folgt geschrieben werden:

$$PP = h^2 \cdot \frac{(1+k')^5}{(k')^4} \cdot \frac{\eta}{K \cdot j^3} \cdot N_{ne}^2 \quad (21a)$$

Sowohl PP als auch der oben erwähnte Performance Index PI sind Funktionen von h und H . PP wird durch $(h/\bar{u})_{opt}$ und $(H/\bar{u})_{opt}$ und PI durch h_{min} und H_{min} definiert.

Im cgs-System hat der PP die folgende Dimension:

$$PP = [\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}] = [\text{poise}] \quad (21b)$$

Für den praktischen Gebrauch ist es besser, den Druck in atmosphärischen Einheiten anzugeben. In diesem Fall werden die PP-Werte in $\text{at} \times \text{sec}$ angegeben. PP (Gl. 21a) und PI-Werte (Gl. 20a) gehen als Funktion von k' durch das bereits oben erwähnte Minimum. Die Kombination von Gl. 20a und Gl. 21a führt zu folgendem Ausdruck:

$$PP = PI \cdot \frac{k' + 1/16}{307 \cdot j^3} \cdot \left(\frac{1+k'}{k'} \right)^4 \cdot N_{ne}^2 \quad (22)$$

Liegen für eine offene Kolonne k' -Werte im Bereich von 0,05 bis 3 vor, dann variiert der PI-Wert um weniger als den Faktor 10. Im allgemeinen wesentlich weniger. Auf diese Weise erscheint der PI-Wert praktisch unabhängig vom k' -Wert, das heißt vom Trennproblem.

Der PP-Wert dagegen variiert bei dieser k' -Wertänderung mehr als um den Faktor 1000. Damit ist gezeigt, daß der PP vom k' -Wert abhängig ist und somit das Analysenproblem berücksichtigt.

Hieraus ist nun abzuleiten, daß eine Kolonne zwar einen guten PI-Wert haben kann, aber im Zusammenhang mit dem Trennproblem einen schlechten PP ergibt.

Man muß also bei einem Kolonnenvergleich immer das Trennproblem mit berücksichtigen. Es kann experimentell gezeigt werden, daß ein Analysenproblem an einer Kolonnenart besser gelöst werden kann als an einer anderen, während für ein zweites Analysenproblem das Umgekehrte gilt.

Die wesentlichsten Unterschiede zwischen dem PP und PI sollen noch einmal festgehalten werden:

1. Der PI ist für die Kolonne charakteristisch. Der entscheidende Faktor in der Definitionsgleichung für PP (Gl. 21), der die Trennung von zwei benachbarten Komponenten beeinflusst, ist N_{ne}^2 .
2. Der PI bezieht sich auf einen einzelnen Peak, der PP auf zwei benachbarte Peaks, wobei k' so definiert ist, daß es sich auf den Peak mit der größeren Retentionszeit bezieht. Dementsprechend kann man den PP nicht auf den ersten Peak in einem Chromatogramm anwenden.
3. Wenn der erste Peak eines zu trennenden Substanzpaares der eines Inertgases ist ($k'=0$), ist der Wert für PP für den

zweiten Peak unendlich groß (Gl. 10).

Aus diesem Vergleich folgt, daß PI vollständig durch die Kolonne, durch die Temperatur und eine Komponente definiert ist. Der PI ist vom Trennproblem unabhängig. Liegen die relativen Retentionen zweier Substanzen bei zwei unterschiedlichen Analysenproblemen stark auseinander, so kann dadurch der PP einer Kolonne um mehrere Dekaden verschoben sein. Das liegt daran, daß der Wert für die relative Retention $r_{1,2}$ von zwei zu trennenden Komponenten die Größe N_{ne}^2 sehr stark beeinflußt.

Es wäre wünschenswert, PP mit Hilfe von H_{min} zu definieren. Dann könnte man PP und PI miteinander ohne Einschränkung vergleichen. In der Praxis ist man aber immer an der kürzeren Analysenzeit interessiert. Diese wird bei den Werten $(H/\bar{u})_{opt}$ und H_{opt} erreicht, während alle anderen Bedingungen konstant bleiben. Aus diesem Grund wurde der PP-Wert mit Hilfe von H_{opt} definiert.

Die bisherigen Betrachtungen und alle weiteren machen keine Aussage über die Güte oder Selektivität einer stationären Phase. Es sollen hier nur Einflüsse der Kolonnenkonstruktion untersucht werden. Deshalb ist Voraussetzung, daß bei allen Kolonnen dieselbe stationäre Phase verwendet wird. Die Charakterisierung einer stationären Phase ist bisher unbefriedigend und man findet in der Literatur wenig erfolgversprechende Ansätze. Es ergeben sich später beim Bau der Kolonnen nicht die bestmöglichen. Die Kolonnen enthalten nur die ausgewählte Standardphase. Es ist durchaus möglich, mit anderen Phasen einen besseren PI oder PP zu erhalten. Damit soll angedeutet werden, daß die beiden Ausdrücke unter Einschränkungen eine Möglichkeit zur Beurteilung von Phasen bieten.

IV. 1. Gesichtspunkte zur Optimierung von Kolonnen.

Bei der Optimierung von Kolonnen muß man sich darüber im Klaren sein, daß diese nur exakt für ein einziges Trennproblem gilt, nämlich für das man die Optimierung vornimmt. Dies liegt daran, daß die Bodenhöhe vom k' -Wert abhängig ist, und zwar um so empfindlicher, je kleiner die k' -Werte sind. Hat man ein Mehrkomponentengemisch als Analysensubstanz, so kann man die Optimierung nach zwei Gesichtspunkten durchführen. Entweder man sucht das schwierigste Trennproblem, größtes N_{ne} , heraus. Hierbei hat man die Gewißheit, daß alle anderen Stoffe mit Sicherheit besser getrennt werden, als die Bezugssubstanzen. Dabei kann natürlich auch ein sehr viel später kommender Peak, großer k' -Wert, so flach werden, daß er nicht mehr auswertbar ist. Oder man wählt als Bezugssubstanz das interessierende Substanzpaar und nimmt dafür in Kauf, daß andere oder das schwierigste Trennproblem ungelöst bleiben. In beiden Fällen reduziert man jedoch die Optimierung der Kolonnen auf ein Stoffpaar, so daß es für alle weiteren Betrachtungen genügt, mit einem einzigen Substanzpaar zu operieren. Unter den obigen Einschränkungen sind dann die nachfolgenden Bemerkungen allgemeingültig.

Auf Grund der in Abschnitt III aufgezeigten Beziehungen ist es uns möglich, die optimalen Bedingungen für den Betrieb einer gaschromatographischen Trennkolonne zu berechnen. Dabei müssen wir unterscheiden zwischen

- a) Optimierung nach der Zeit bei einer gegebenen Kolonne
- b) Optimierung nach Zeit und Länge (Performance Parameter)
- c) Optimierung nach Zeit und Druck. Kleinstes Produkt

$$\Delta p_{ne} \times t_{ne}$$

Die ganzen Überlegungen gelten für konstante, gegebene Temperatur.

Für all diese Rechnungen verwenden wir die Beziehungen (16,17,11), da sie infolge Verwendung der effektiven Bodenhöhe H und der effektiven Bodenzahl N einfach zu handhaben sind.

$$\frac{H}{\bar{u}} (1+k') = \frac{t_{ne}}{N_{ne}} \quad (16)$$

$$H \cdot \bar{u} \cdot \frac{\eta}{K} = \frac{\Delta p_{ne}}{N_{ne}} \quad (17)$$

$$H = \frac{L_{ne}}{N_{ne}} \quad (11)$$

In Gl. (16) und (17) ist $\bar{u}$ die mittlere lineare Geschwindigkeit, ein Parameter, der Analysenzeit und Druckabfall gegenläufig verändert. Trägt man die Größen $\frac{H}{\bar{u}} \cdot (1+k')$ und $H \cdot \bar{u} \cdot \frac{\eta}{K}$ in einem Diagramm gegeneinander auf, so entspricht jedem Punkt der Kurve ein Wert der mittleren linearen Geschwindigkeit. Multipliziert man die Werte für irgendeinen Punkt der Kurve mit dem Faktor der speziellen Trennung, so erhält man alle erforderlichen Daten für diese Trennung.



Abb. 4

IV.1.1. Optimieren wir nach Zeit, so müssen wir den niedrigsten Wert für $\frac{H}{\bar{u}}$ aufsuchen. Wie wir aus der Abb. 4 entnehmen können, verläuft die Kurve bereits bei mittleren linearen Geschwindigkeiten praktisch parallel mit der Abzisse. Erst bei sehr hohen linearen Geschwindigkeiten ist ein Anstieg zu erwarten, der auf die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten in der Gasphase zurückzuführen ist.

Der nahezu konstante Verlauf von $\frac{H}{\bar{u}}$ bedeutet, daß die Aufenthaltszeit der Substanz pro Boden in diesem Gebiet konstant ist. Die Zunahme der linearen Geschwindigkeit ist gekoppelt mit der Zunahme der Bodenhöhe um den gleichen Betrag. Von der van Deemter-Gleichung wissen wir, daß H bei hohen $\bar{u}$ im wesentlichen durch das dritte Glied bestimmt ist, dem Anteil des Massenüberganges. Aus diesen Überlegungen ist ein wichtiges Ergebnis zu entnehmen: Es gibt für ein gegebenes Trennproblem bei einer gegebenen Kolonne und Temperatur eine minimale Analysenzeit, die durch keine äußere Maßnahme unterschritten werden kann.

Die Erhöhung der linearen Geschwindigkeit $\bar{u}$ des Trägergases ist verbunden mit dem quadratischen Anstieg des Druckabfalles Δp längs der Kolonne. Dies bedeutet, daß man unter Umständen sehr rasch die apparativen Möglichkeiten der gaschromatographischen Apparatur erreicht. Das gilt auch bei den schwierigen Trennproblemen. Also große Werte für N_{ne} .

Die Grenze, bei der man noch sicher von Hand eine Probe in die Trennsäule einführen kann, liegt erfahrungsgemäß bei einem Kolonneneingangsdruck von 4 atü. Die Druckkurve ist also nach rechts hin durch die technischen Möglichkeiten begrenzt. Wir dürfen den Wert von 4 atü nicht überschreiten. Der Grenzwert selbst ist abhängig vom Trennproblem.

Geht man von einer gegebenen Kolonne aus, so können zwei Fälle eintreten:

- a) Der Druckabfall für die kürzeste Analysenzeit ist größer als 4 atü. Das bedeutet, daß man mit einer längeren als

möglichen Analysenzeit fahren muß, wenn man die Kolonne nicht verkürzen will.

- b) Der Druckabfall für die kürzeste Analysenzeit ist kleiner als 4 atü. Hier kann man die Kolonne bei optimalen Bedingungen betreiben.

Man hat jedoch die optimalen Werte für den Kolonnentyp nicht erreicht, denn die Trennstufenhöhe ist durch die Kolonnenlänge und durch die notwendige Bodenzahl festgelegt. Diese so errechnete Trennstufenhöhe hat eine bestimmte lineare Gasgeschwindigkeit $\bar{u}$ zur Folge, wodurch wiederum der Druckabfall längs der Kolonne festgelegt wird. Als Kriterium für die Güte der gegebenen Kolonne und ihrer zugehörigen Betriebswerte kann man auch hier den Performance Parameter verwenden. Hier ist ein realer Performance Parameter PP^+ gemeint, der sich aus den vorliegenden Daten der gegebenen Kolonne errechnet. Dieser Performance-Parameter wird zunächst immer größer als der definierte sein. Erst wenn die durch $(\frac{H}{u})_{opt}$ festgelegte lineare Geschwindigkeit $\bar{u}$ erreicht hat, sind die beiden Werte gleich. Wir haben dann den oben definierten Performance-Parameter PP erreicht.

IV.1.2. Optimieren wir nach der Zeit und dem Druck oder der Länge, so bedeutet das, daß wir für einen Kolonnentyp, den wir technologisch reproduzierbar beherrschen, eine optimale Kolonne vorausberechnen und bauen können. Diese Kolonne hat dann bei minimaler Länge eine minimale Analysenzeit für das bestimmte Analysenproblem. In diesem Falle ist der reale PP^+ gleich dem optimalen Performance Parameter PP und zugleich für die Kolonnenart und das Trennproblem der kleinstmögliche.

IV.1.3. Es ist jedoch noch eine dritte Möglichkeit gegeben, eine Kolonne zu optimieren. Die Optimierung nach dem kleinsten Produkt $t_{ne} \cdot \Delta p_{ne}$. Dies ist nicht der Performance-Parameter, der ja mit $(\frac{H}{u})_{opt}$ definiert wurde, sondern PP_{min}^+

$$\Delta p_{ne} \cdot t_{ne} = H^2 \cdot (1+k') \cdot \frac{\eta}{K} \cdot N_{ne} \quad (21)$$

Den kleinsten Wert dieses Produktes erreicht man dann, wenn man bei dem kleinsten Wert für H und bei optimaler Trägergasgeschwindigkeit arbeitet. Hierbei verschenkt man jedoch immer Analysenzeit, denn $(\frac{H}{u})_{opt}$ hat sein Minimum stets bei höheren linearen Gasgeschwindigkeiten.

IV.2. Beispiel für die Optimierung einer Kolonne nach den erwähnten Gesichtspunkten.

Als Beispiel eines Arbeits- und Berechnungsvorganges und gleichzeitig als Experimentier- und Rechenvorschrift soll hier für eine reale Kolonne der gesamte Ablauf demonstriert werden.

Die Aufgabe lautet: Optimierung einer gegebenen Golay-Kolonne nach den in Abschnitt IV.1. gemachten drei Vorschlägen für die Trennung von n-Hexan und n-Heptan.

Nr. der Kolonne : 24

Kolonne: Klassische Kapillarkolonne (COT), Golay-Kolonne

Material : Kupfer

Kolonnenlänge : 3000 cm

Innenradius mechanisch : $r_{mech} = 0,125$ mm

Innenradius mittel	: $r_{\text{mittel}} = 0,1318 \text{ mm}$	} vor der Füllung
" " perm	: $r_{\text{perm}} = 0,1203 \text{ mm}$	
IF-Faktor	: 0,913	
Flüssige Phase	: Squalan	} nach der Füllung
Innenradius mittel	: $r_{\text{mittel}} = 0,124 \text{ mm}$	
" " perm	: $r_{\text{perm}} = 0,1200 \text{ mm}$	
IF-Faktor	: 0,968	
CF-Faktor	: 0,1060	
Detektor	: FID	
Trägergas	: Stickstoff	
Brennegas	: Wasserstoff	
Spülgas	: Sauerstoff	

IV.2.1. Messungen zur Bestimmung der Radien sowie der mechanischen Kolonnengüte siehe Abschnitt V.2.

IV.2.1.1. Der mechanische Innendurchmesser des Kapillarrohres wird mit Hilfe eines geeigneten Meßinstrumentes am Anfang und am Ende bestimmt. Kreisförmiger Querschnitt wird vorausgesetzt.

IV.2.1.2. Der mittlere Durchmesser wird nach der Gleichung (26) (s.Abschn. V.2.)

$$r_{\text{mittel}} = \sqrt{\frac{2 \cdot j^3 \cdot F}{H \cdot \bar{u} \cdot (q+1)}} \quad (26)$$

bestimmt.

Hierzu ist eine Messung mit einem Inertgas durchzuführen.

Meßwerte:	$F = 3,642 \text{ ml/min}$	$p_i = 2,76 \text{ at}$
	$L = 3000 \text{ cm}$	$j^3 = 0,933$
	$t_0 = 54,32 \text{ sec}$	$p_0 = 1.0 \text{ at}$
	$\bar{u} = 55,22 \text{ m/sec}$	$q = \frac{p_i}{p_0} = 2,76$
	$r_{\text{mittel}} = 0,1318$	

IV.2.1.3. Berechnung des Radius r_{perm} .

Hierzu verwendet man die Beziehung (28)

$$r_{\text{perm}} = \sqrt{\frac{8 \cdot \bar{u} \cdot \eta \cdot L}{\Delta p \cdot j}} \quad (28)$$

Die gleichen Werte wie im vorherigen Abschnitt können zur Berechnung verwendet werden.

Die Viskosität η für Stickstoff bei $20^{\circ}\text{C} = 1.76 \cdot 10^{-4}$ poise

$$r_{\text{perm}} = 0,1203 \text{ mm}$$

Die Permeabilität errechnet sich dann an dieser Stelle sehr einfach nach der Beziehung $K = \frac{r_{\text{perm}}}{8} = 181 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$.

IV.2.1.4. Der IF-Faktor vor der Bedeckung ergibt sich aus

$$IF_{\text{vor}} = \frac{r_{\text{perm}}}{r_{\text{mittel}}} = 0,913$$

Man kann ihn jedoch auch direkt durch Kombination der beiden Gleichungen (28 und 26) berechnen

$$IF = \sqrt{\frac{4 \cdot \pi \cdot (\bar{u})^2 \cdot \eta \cdot L \cdot (q+1)}{\Delta p \cdot F \cdot (j)^2}} \quad (30)$$

Wie bereits gesagt, ist im Idealfall der IF-Faktor 1. Kapillaren, die mehr als 20% von 1 abweichen sind erfahrungsgemäß für die weitere Verwendung ungeeignet und deshalb zu verwerfen. In unserem Fall ist die Kapillare für die weitere Verwendung gut zu gebrauchen.

IV.2.1.5. Bestimmung von r_{mittel} nach der Bedeckung mit Squalan.

Meßwerte:	$F = 1,672 \text{ ml/min}$	$p_1 = 2,11 \text{ at}$
	$L = 3000 \text{ cm}$	$j' = 0,960$
	$t_0 = 84,18 \text{ sec}$	$p_0 = 1.0 \text{ at}$
	$\bar{u} = 35,67 \text{ cm/sec}$	$r_{\text{mittel}} = 0,124$

IV.2.1.6. Berechnung von r_{perm} . Meßwerte wie oben

$$r_{\text{perm}} = 0,120 \text{ mm}$$

Aus r_{perm} berechnet sich die Permeabilität

$$K = 181 \times 10^{-7} \text{ cm}^2$$

Die Permeabilität vor und nach der Bedeckung ist praktisch gleich.

IV.2.1.7. Berechnung des IF-Faktors nach der Bedeckung mit Squalan.

$$IF_{\text{nach}} = \frac{r_{\text{perm}}}{r_{\text{mittel}}} = 0,968$$

Der IF-Faktor ist zahlenmäßig näher an 1 herangerückt. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß die flüssige Phase nicht in gleichmäßiger Schichtdicke auf der Innenwand des Rohres verteilt ist, sondern sich vorwiegend an den verbreiterten Stellen ablagert und dadurch die Innenwandoberfläche einebnet und gleichmäßiger macht.

IV.2.1.8. Der Beschichtungsfaktor.

$$\frac{IF_{\text{vor}}}{IF_{\text{nach}}} = 1.06$$

Die hier untersuchte Kolonne ist in Bezug auf ihre mechanischen Daten als gut zu bezeichnen und kann nun für die eigentlichen Messungen zur Optimierung herangezogen werden. Zur Vorbereitung der nachfolgenden Arbeiten ist es notwendig, eine Kurve aufzunehmen, die die Abhängigkeit der durchgeflossenen Menge F vom Druck zeigt. Siehe Abbildung (5).

IV.2.2.1. Zu den weiteren Berechnungen benötigen wir die Abhängigkeit des notwendigen Druckabfalles Δp_{ne} längs der Kolonne von der notwendigen Analysenzeit t_{ne} . Um diese Werte berechnen zu können, müssen wir eine Reihe von Messungen mit steigender linearer Trägergasgeschwindigkeit durchführen. Aus den gefundenen Werten berechnet und zeichnet man zunächst ein Diagramm, welches die Abhängigkeit der effektiven Bodenhöhe H von der linearen Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}$ zeigt. Abbildung (6).

Messungen: In der Tabelle (2) sind die Meßbedingungen und die erhaltenen und die gerechneten Werte für $\bar{u}$, N (Gl. 3), H (Gl. 5a) zusammengestellt.

In der Tabelle (3) sind die zur Zeichnung der uns interessierenden Diagramme notwendigen Daten festgelegt. Wir finden t_{ne}/N_{ne} (Gl. 16), $\Delta p_{ne}/N_{ne}$ (Gl. 17) und t_{ne} und Δp_{ne} .

Die Werte sind in den Diagrammen der Abbildungen 7 und 8 graphisch dargestellt.

Zur Berechnung von t_{ne} und Δp_{ne} benötigen wir die für das Trennproblem notwendige Bodenzahl. Sie ist uns durch die Beziehung (Gl. 10) bekannt.

$$N_{ne} = \left(\frac{6 \cdot C_6 \cdot C_7}{C_6 \cdot C_7 - 1} \right)^2 \quad (10)$$

mit den oben gefundenen k' -Werten ergibt sich

$$N_{ne} = 91,61$$

Im Wert für N_{ne} steckt die relative Flüchtigkeit, die mit Hilfe der gemessenen k' -Werte berechnet werden kann

$$r_{n-C_6, n-C_7} = 2,68$$

Die aus den Verteilungskoeffizienten berechnete relative Flüchtigkeit (Lit. 19) beträgt

$$r_{n-C_6, n-C_7} = 2.64$$

Wir finden eine gute Übereinstimmung des gerechneten mit dem gefundenen Wert.

IV.2.2.2. Optimierung der Kolonne nach der Zeit.

Aus der notwendigen Trennstufenzahl für das Analysenproblem n -Hexan- n -Heptan und der gegebenen Kolonnenlänge errechnen wir die Bodenhöhe.

$$H = \frac{L}{N_{ne}} = \frac{3000 \text{ cm}}{91.61} = 32,75 \text{ cm}$$

Aus dem Diagramm der Abbildung 6 müßten wir jetzt die zu dieser Bodenhöhe H gehörende lineare Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}$ entnehmen. Dieser Wert ist in diesem Diagramm nicht enthalten. Wie man leicht überschlagen kann, ergäbe sich ein $\bar{u}$ von etwa 2300 cm/sec bei einem Druckabfall längs der Kolonne von etwa 78 at. Die Kolonne ist also für diese Trennung viel zu lang, denn wir haben angenommen, daß bei 4 Atmosphären die apparative Grenze liegt. Die kürzeste Analysenzeit ist uns also in diesem Fall durch die Apparatur vorgeschrieben.

Für $\Delta p = 4,0$ at ergibt sich eine lineare Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}$ von etwa 120 cm/sec. Dabei stellt sich eine Bodenhöhe

von ca 1,7 cm ein. Nach der Beziehung

$$\frac{H}{u} (1+k') N = t \quad (16)$$

errechnet sich die Analysenzeit

$$\frac{L}{u} (1+k') = t = 99 \text{ sec}$$

Die Volumengeschwindigkeit ergibt sich aus

$$F = r_{\text{mittel}}^2 \cdot \pi \cdot \bar{u} \cdot (q+1) \cdot \frac{1}{2 \cdot j} = 10 \text{ ml/min.}$$

Die optimalen Betriebsbedingungen für die gegebene Kolonne und das gegebene Trennproblem sind dann

$$\begin{array}{ll} \Delta p_{ne} = 4,0 \text{ at} & \bar{u} = 120 \text{ cm/sec} \\ t_{ne} = 99 \text{ sec} & F = 10 \text{ ml/min} \end{array}$$

Einen Performance Parameter kann man hier nicht berechnen, da die Bedingung $\left(\frac{H}{u}\right)_{\text{opt}}$ nicht erfüllt ist. Das Produkt aus $t_{ne} \times \Delta p = 396 = PP^+$ ist uns jedoch ein Maß für den notwendigen Aufwand.

IV.2.2.3. Optimierung der Kolonne nach Zeit und Druck oder der Länge bzw. dem Performance-Parameter.

Aus dem Diagramm der Abbildung (8) ist für die notwendige optimale Analysenzeit $(t_{ne})_{\text{opt}}$ der zugehörige Wert für Δp_{ne} zu entnehmen. Der Wert für t_{ne} ist dort zu suchen, wo die Kurve praktisch horizontal verläuft, in unserem Fall ein Minimum hat.

$$t_{ne} = 3.10 \text{ sec} \quad \Delta p_{ne} = 0.0061 \text{ at} \quad PP = t_{ne} \cdot \Delta p_{ne} = 0.019 \text{ at} \times \text{sec}$$

Es fehlt nun noch die Kolonnenlänge. Sie ist uns gegeben durch

Kombination der Gl. (16) und (17).

$$L_{ne} = \sqrt{\frac{PP \cdot K}{1+k'} \cdot \frac{1}{\eta}} \quad (23)$$

Darin ist $\frac{K}{\eta}$ konstant und $\frac{1}{1+k'}$ ist in erster Näherung ebenfalls konstant. Es ist dann

$$L_{ne} = \text{konst.} \cdot \sqrt{PP} \quad (23a)$$

Das bedeutet allgemein, daß die Kolonnenlänge mit der Wurzel aus Performance Parameter zunimmt. Für unsere Kolonne ergibt sich eine Länge von

$$L_{ne} = \sqrt{\frac{0,019}{3,95} \cdot \frac{181 \cdot 10^{-7}}{1,88 \cdot 10^4} \cdot 0,981 \cdot 10^6} = 21,3 \text{ cm}$$

Die Bodenhöhe ist $\frac{L}{N_{ne}} = H = 0,232$ und die zugehörige lineare Geschwindigkeit $\bar{u}$ können wir aus

$$\bar{u} = \frac{H(1+K)}{t_{ne}} \quad N_{ne} = \frac{L_{ne}(1+k')}{t_{ne}} = 27,1 \text{ cm/sec} \quad (16)$$

oder

$$\bar{u} = \frac{\Delta p_{ne} K}{H \cdot N_{ne} \cdot \eta} = \frac{\Delta p_{ne}}{L_{ne}} \cdot \frac{K}{\eta} = 27,1 \text{ cm/sec} \quad (17)$$

berechnen.

Die Durchbruchzeit für das Inertgas ist uns durch die Beziehung

$$\bar{u} = \frac{L}{t_0} ; \quad t_0 = \frac{L_{ne}}{\bar{u}} = 0,785 \quad \text{gegeben.}$$

Die Durchbruchzeit für n-Hexan und n-Heptan berechnet sich dann aus der Beziehung $t_R = t_0(1+k')$

$$t_{R_{n-C6}} = 1,6 \text{ sec} ; \quad t_{R_{n-C7}} = 3,1 \text{ sec}$$

Zur Berechnung des By Pass-Verhältnisses benötigen wir noch die Volumengeschwindigkeit des Trägergases F am Ausgang der Kolonne. Diese findet man nach der Beziehung

$$F = \frac{V_g}{j \cdot t_0} \quad \text{wobei} \quad V_g = r_{\text{mittel}}^2 \cdot \pi \cdot L_{\text{ne}} \quad \text{und} \\ j = j' \cdot \frac{2}{q+1} \quad (15)$$

$$F = \frac{r_{\text{mittel}} \cdot \pi \cdot (q+1)}{j' \cdot 2} \cdot \bar{u} \quad (25)$$

$$F = 0,395 \text{ ml/min.}$$

Interessant ist die Dicke des Filmes auf der Innenwand des Kapillarrohres. Wir verwenden hierzu die Beziehung

$$k' = k/a = k \frac{V_l}{V_g} \quad V_l = \frac{k'}{k} V_g \\ k'_{n-C7} = 2,95 \quad k_{n-C7} = 420 \\ V_g = 1,03 \cdot 10^{-4} \text{ ml} \quad V_l = 0,725 \cdot 10^{-4} \text{ ml}$$

Aus dem Volumen der flüssigen Phase V_l und der zur Verfügung stehenden inneren Oberfläche O errechnet sich dann die Filmdicke

$$O = 2\pi \cdot r_{\text{mittel}} \cdot L_{\text{ne}} ; \quad \frac{V_l}{O} = 4,36 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$$

Zum Schluß berechnen wir noch das Phasenverhältnis aus $a = \frac{V_g}{V_l}$ oder $\frac{k}{k'} = a$; $a = 142,5$.

Wir können also die Kolonne vollkommen beschreiben und für das spezielle Trennproblem n-Hexan-n-Heptan die Betriebsbedingungen angeben. Tabelle 4.

Unter der Annahme symmetrischer Peaks, läßt sich das in Abbildung (9) dargestellte Diagramm voraussagen.

In einigen Fällen wurden Kolonnen mit der berechneten Länge L_{ne} gebaut. An diesen Kolonnen konnten experimentell die berechneten Analysenzeiten und Druckabfälle mit Fehlern von $\pm 10\%$ verifiziert werden. Diese Fehlergrenze ist auf die folgenden Ursachen zurückzuführen:

- a) Unscharfe Definition und Bestimmbarkeit von $(\frac{H}{U})_{opt}$ und H_{opt} .
- b) Bei kurzen Analysenzeiten (< 1 Sekunde) muß man die Dauer der Probenaufgabe, das Totvolumen vor der Kolonne, die Ansprechzeit sowie das Totvolumen des Detektors berücksichtigen.
- c) Die Reproduzierbarkeit beim Bau ist für die einzelnen Kolonnentypen unterschiedlich. Die besten Ergebnisse erreicht man, wenn man eine zu lange Kolonne verkürzt. Eine gute Trennsäule sollte am Anfang und am Ende gleiche Trenneigenschaften haben.

IV.2.2.4. Optimierung nach dem kleinsten Produkt $t_{ne} \cdot \Delta p_{ne}$.

Aus der Beziehung (21) (Abschnitt IV.1.) entnehmen wir, daß

$$\Delta p_{ne} \cdot t_{ne} = H^2 \cdot \underbrace{(1 + k') \cdot \frac{\eta}{K} \cdot N_{ne}}_A \quad (21) \quad \text{ist.}$$

Die in A zusammengefaßten Konstanten sind bei den Untersuchungsbedingungen konstant. Das kleinste Produkt wird durch den niedrigsten Wert für H bestimmt. Wir suchen also in der H gegen $\bar{u}$ Kurve in der Abbildung (6) das Minimum für H auf. Damit ist auch die lineare Trägergasgeschwindigkeit $\bar{u}$ festgelegt. Die Werte für L_{ne} , t_{ne} und Δp_{ne} lassen sich dann mit Hilfe der im vorigen Abschnitt verwendeten Beziehungen berechnen.

Die Werte können ebenfalls aus dem Diagramm der Abbildung (8) nach einfacher Rechnung entnommen werden.

Die Kolonnenkonstanten sind natürlich die gleichen wie unter IV.2.2.3. Die Betriebsdaten für das spezielle Trennproblem unter der Bedingung der Optimierung nach dem kleinsten Produkt $t_{ne} \cdot \Delta p_{ne}$ sind dann:

Tabelle 5

Die für die Trennung n-C₆ - n-C₇ nach dem kleinsten Produkt $t_{ne} \cdot \Delta p_{ne}$ optimierten Betriebsdaten

Analysenzeit	t_{ne}	: 3,1 sec
Druckabfall	Δp_{ne}	: 0,0061 at
Trägergasgeschwindigkeit	$\bar{u}$	: 27,1 cm/sec
Länge	L_{ne}	: 19,24 cm
Volumengeschwindigkeit	F	: 0,305 ml/min
Retentionszeit Inertgas	t_o	: 0,92 sec
Retentionszeit n-C ₆ ; $t_{r_{n-C_6}}$		: 1,92 sec
Retentionszeit $t_{r_{n-C_7}}$		: 3,63 sec
Performance Parameter PP		: 0,0155 at·sec
Effektive Bodenhöhe H		: 0,21 cm
Peakbreite	w_6	: 0,800 sec
Peakbreite	w_7	: 1,320 sec

Alle anderen Daten für diese Kolonne entnehme man der Tabelle 4.

Das gestrichelt gezeichnete Chromatogramm in Abbildung (9) entspricht dem in diesem Abschnitt berechneten Chromatogramm.

Der Vergleich der beiden Chromatogramme läßt erkennen, daß die nach dem kleinsten Produkt optimierte Kolonne längere

Analysenzeiten liefert. Die kürzeren Analysenzeiten bei den zeitoptimierten Kolonnen wird durch einen höheren Aufwand erkauft. Dies drückt sich darin aus, daß das Produkt für $t_{ne} \cdot \Delta p_{ne}$ größer als der PP ist.

IV.3. Berechnung und Optimierung einer Kolonne für ein anderes Meßproblem als das der Grundmeßreihe.

Für diese Berechnungen verwenden wir die Werte für das Diagramm in der Abbildung (7).
Zunächst betrachten wir den Fall der Optimierung einer gegebenen Kolonne.

IV.3.1. Optimierung einer gegebenen Kolonne.

Voraussetzung ist, daß die Kolonne zunächst einmal für ein Substanzpaar durchgemessen und zur Aufstellung des Diagramms in Abb. (7) berechnet wurde. Wie aus den vorigen Abschnitten bekannt, ist dies für die hier zu betrachtende Kolonne 24 mit n-Hexan und n-Heptan geschehen.

Wie bereits erläutert, berücksichtigt das Diagramm in Abb.(7) das Trennproblem nicht. Dies ist uns durch die Beziehung (10)

$$N_{ne} = \left(\frac{6 \cdot r_{12}}{r_{12} - 1} \right)^2 \quad (10), \text{ wobei } r_{12} = \frac{k'_2}{k'_1}$$

gegeben. Die Werte für die Verteilungskoeffizienten der zu berechnenden Komponenten entnehmen wir der Literatur. Wir wollen hier die Trennung n-Hexan-n-Pentan betrachten. Die Verteilungskoeffizienten (Lit.19) für 50°C und die gerechneten k' -Werte sind

	k	k'
n-C ₅ =	60	0,421
n-C ₆ =	159	1,10

Tab. 6

Daraus errechnet sich die relative Flüchtigkeit zu $r_{n-C_5, n-C_6} = 2,65$, woraus sich die notwendige Bodenzahl von $N_{ne} = 92,9$ ergibt. Hieraus folgt die Bodenhöhe. $H = 32,3$ cm.

Für die weiteren Überlegungen gelten die Ausführungen in Abschnitt IV.2.2.3. Die optimalen Bedingungen ergeben sich danach

$$\begin{array}{llll} \Delta p_{ne} & = & 4,0 \text{ at} & \bar{u} & = & 120 \text{ cm/sec} \\ t_{ne} & = & 55 \text{ sec} & F & = & 10 \text{ ml/min} \end{array}$$

$\Delta p_{ne} \times t_{ne} = 220 \text{ atxsec}$ ist auch hier ein Maß für den Aufwand.

IV.3.2. Optimierung einer Kolonne nach dem Performance Parameter.

Zunächst sucht man aus dem Diagramm der Abb. (7) den optimalen Wert für $\frac{H}{U}(1+k)$ und den zugehörigen Wert für $H \bar{u} \frac{\eta}{K}$ auf. Den Wert für $\frac{H}{U}(1+k)$ dividiert man durch $(1+k'_{n-C_7})$ und multipliziert mit $(1+k'_{n-C_6})$.

Die Berechnung der übrigen Werte erfolgt wie bereits vorher beschrieben. Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle (7) zusammengestellt.

Tabelle 7

t_{ne}	=	1,74 sec	t_o	=	0,825 sec
Δp_{ne}	=	0,0061 at	$t_{r_{n-C_5}}$	=	1,15 sec
$\bar{u}$	=	26,5 cm/sec	$t_{R_{n-C_6}}$	=	1,74 sec
L_{ne}	=	21,9 cm	w_{n-C_5}	=	0,133 sec
F	=	0,395 ml/min	w_{n-C_6}	=	0,377 sec
N_{ne}	=	92,9	k_{n-C_5}	=	0,42
PP	=	0,00107 atxsec	k_{n-C_6}	=	1,10
H	=	0,236 cm	r_{C_5, C_6}	=	2,65

IV.3.3. Die Optimierung nach dem kleinsten Produkt $t_{ne} \times \Delta p_{ne}$ bringt nichts Neues und es kann auf eine Besprechung verzichtet werden.

IV.4.1. Berechnung eines Chromatogrammes für
n-C₅, n-C₆, n-C₇, n-C₈.

Hierzu suchen wir zunächst das schwierigste Trennproblem, also die größte notwendige Bodenzahl auf. Siehe Tabelle 8. Dann beginnt man von hier aus die Berechnung. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8

N_{ne}	k'	t_R sec	w
n-C ₅	0,42	1,15	0,13
92,9			
n-C ₆	1,10	1,73	0,38
91,6			
n-C ₇	2,95	3,26	1,01
92,4			
n-C ₈	7,84	7,32	2,70

IV.5. Grenzen der Berechnungsmöglichkeit.

IV.5.1. Der Hauptfehler

Bei unseren Überlegungen wurde davon ausgegangen, daß die in den verwendeten Beziehungen vorliegenden Ausdrücke weitgehend voneinander unabhängig sind. Insbesondere gilt dies

nicht für h und k' . Deren Abhängigkeit voneinander soll im folgenden kurz untersucht werden.

Die von van Deemter (Lit. 14) und seinen Mitarbeitern aufgestellte Gleichung gibt uns den Zusammenhang zwischen h und k' . In der allgemeinen Form lautet die Beziehung

$$h = A + \frac{B}{\bar{u}} + C \bar{u} \quad (34)$$

Uns interessiert nur die Konstante C , da sie als Ausdruck für den Massentransport, welcher k' enthält, anzusehen ist. Dieses C lautet

$$C = \frac{k'}{(1+k')^2} \cdot \frac{\theta}{\pi^2} \cdot \frac{d_f^2}{D_l}$$

wobei d_f^2 die mittlere wirksame Filmdicke ist und D_l der Diffusionskoeffizient in der stationären Phase.

Da wir uns in erster Linie wegen der kurzen Analysenzeit, für hohe lineare Trägergasgeschwindigkeiten $\bar{u}$ interessieren, liegen wir bei der h gegen $\bar{u}$ Kurve immer rechts vom Minimum, in einem Bereich, in welchem $\frac{B}{\bar{u}}$ vernachlässigbar klein geworden ist. Dies zeigt sich am gradlinigen Verlauf des Kurvenastes. A soll als konstant und unabhängig von h und $\bar{u}$ angenommen werden. Es wurden jedoch bereits Abhängigkeiten von $\bar{u}$ beobachtet (Lit.20). $A^+ = A + f(\bar{u})$. Auch wurden negative A -Werte gefunden, die im Widerspruch zur Deutung dieses Terms stehen. Der C -Term wird heute für Kapillarkolonnen in zwei Ausdrücke zerlegt (Lit.21), die dem Massentransport in der Gasphase und in der flüssigen Phase gerecht werden sollen. Für unsere Betrachtung genügt der obige Ausdruck. Hält man die Kolonne und die Meßbedingungen konstant, dann wächst h mit

$$\frac{k'}{(1+k')^2}$$

Der Wert des C -Terms läßt sich aus zwei Messungen, die sich nur in ihrer linearen Trägergeschwindigkeit unterscheiden, bestimmen.

$$C = \frac{h_1 - h_2}{\bar{u}_1 - \bar{u}_2} \quad (36)$$

Damit ist uns auch A gegeben.

$$A = \frac{h_1 \bar{u}_2 - h_2 \bar{u}_1}{\bar{u}_2 - \bar{u}_1} \quad (37)$$

Wir können nun C in eine Kolonnenkonstante $D = \frac{d_1^2}{D_1}$ und in $\frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{8}{\pi^2}$ zerlegen. D errechnet sich aus

$$D = C \frac{(1+k')^2}{k'} \cdot \frac{\pi^2}{8} \quad (38)$$

Tragen wir in einem Diagramm (Abbildung 11)

$\frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{8}{\pi^2}$ gegen k' auf, dann ist jeder Punkt der Kurve multipliziert mit der für jede Kolonne typischen Konstanten D und vermehrt um den Betrag A ein Wert für h. Natürlich nur, wenn man mit der linearen Trägergeschwindigkeit rechts vom Minimum der $h-\bar{u}$ - Kurve bleibt.

Auf der Abbildung 11 ist unter der graphischen Darstellung von $\frac{k}{(1+k)^2} \cdot \frac{8}{\pi^2}$ gegen k' eine experimentell ermittelte Kurve aufgetragen. Aus den Messungen für den experimentellen Vergleich des Performance Index mit dem Performance Parameter wurden die berechneten effektiven Bodenhöhen H gegen k' aufgetragen. Im Gegensatz zu der theoretischen Kurve wurde bei der gemessenen Kurve bei dieser Trennkolonne kein Maximum festgestellt, das bei $k'=1$ liegen müßte.

Aus einem weiteren Diagramm (Abbildung 12) entnimmt man den Umrechnungsfaktor für h zu H. Es ist hier $\left(\frac{k'}{1+k'}\right)^2$ gegen k' aufgetragen.

Diese Überlegungen dienen nur zur Abschätzung der möglichen Fehler. Sie werden wahrscheinlich eine Verbesserung der Rechnungen im vorigen Abschnitt ergeben, jedoch ist kein exaktes Ergebnis zu erwarten. Die Gründe hierfür sind, daß die van Deemter-Gleichung eine Näherung darstellt und in der angegebenen Form nicht immer gültig ist (Abb. 11). Außerdem ist die Berechnung der Konstanten A immer zweifelhaft.

Es bleibt also übrig, daß im nächsten Abschnitt versucht werden

soll, mit Hilfe der zwar unexakten, jedoch bisher besten Beziehung für die theoretische Bodenhöhe, den Fehler abzuschätzen und eventuell Korrekturen anzubringen.

IV.5.2. Bei welchen Berechnungen tritt nun ein Fehler auf ?

Nicht berücksichtigt werden sollen Meßungenauigkeiten, deren Größe und Ursache hinreichend bekannt sind.

IV.5.2.1. Optimieren wir eine gegebene Kolonne für das Meßproblem, für welches wir die Grundmeßreihe durchgeführt haben, dann machen wir bei den Rechnungen keinen zusätzlichen Fehler. Wir müssen uns jedoch hier daran erinnern, daß die anfangs aufgeschriebenen Beziehungen gute Rechengrundlagen darstellen und nicht allgemein gültig und exakt sind.

Die wichtige Rechengröße $(\frac{H}{U})_{opt}$ legen wir bei den Rechnungen zugrunde. Die Bestimmung erfolgt graphisch aus einem $\frac{H}{U} - \bar{u}$ - Diagramm oder aus dem Diagramm in Abbildung (7) nach einfacher Rechnung. Haben die beiden Kurvenäste eine relativ starke Neigung gegeneinander, dann ist die Bestimmung recht einfach. Bei schwach gegeneinander geneigten Kurven können jedoch erhebliche Schwierigkeiten beim Ablesen entstehen, wodurch natürlich auch die Gefahr einer Fehlablesung größer ist. Eine Berechnung von $(\frac{H}{U})_{opt}$ ist nach der van Deemter-Gleichung möglich.

$$\frac{h}{U} = \frac{A}{U} + \frac{B}{U^2} + C \quad (39)$$

$\frac{A}{U}$ und $\frac{B}{U^2}$ verändern sich gegenläufig, so daß im Minimum $(\frac{H}{U})_{opt} = C$ ist. Leider führt diese Rechnung oft zu erheblichen Fehlberechnungen, da die van Deemter-Gleichung nur begrenzt gültig ist. Die Bestimmung von $(\frac{H}{U})_{opt}$ aus dem Experiment scheint sicherer, da man die Bedingungen für die Gültigkeit der Gleichung nicht kennt, bzw. einhalten kann.

IV.5.2.2. Berechnen wir eine Kolonne unter dem Gesichtspunkt der Optimierung nach dem Performance Parameter für ein anderes Trennproblem als das der Grundmeßreihe, dann kann es zu erheblichen Fehlberechnungen kommen. Wir verwenden $\frac{H}{U} \cdot f_1$ und $H \cdot \bar{u} \cdot f_2$ der Grundmeßreihe für das neue Meßproblem. Dabei wurde $(\frac{H}{U})_{\text{opt}}$ aus dem Diagramm graphisch ermittelt. Unterscheiden sich die k' -Werte, insbesondere wenn diese kleine Zahlenwerte haben, ergeben sich jedoch große Fehler.

Es soll die Richtung des Fehlers und seine Auswirkung für den praktischen Analytiker noch kurz untersucht werden.

An Hand der Abbildung (11) ist zu erkennen, daß der Bezugs- k' -Wert der Grundmessung möglichst höher als 1 liegen soll, aber niedriger als der k' -Wert der späteren Meßsubstanz. Dies bedeutet nämlich, da man die zu große Bodenhöhe der Grundmessung zugrunde legt, daß das Meßproblem immer besser als mit einer Auflösung von $R=1,5$ gelöst werden wird. Dabei kann man allerdings nicht die günstigste Kolonnenlänge erreichen. Man rechnet mit zu hohen Bodenhöhen, also mit zu langen Kolonnen, so daß die notwendige Bodenzahl überschritten wird. Hierdurch resultiert die bereits erwähnte bessere Auflösung. Die günstigste Analysenzeit kann man jedoch trotzdem durch Erhöhung von $\bar{u}$ erreichen, wenn das Maximum von 4 Atmosphären-Druckabfall längs der Kolonne noch nicht erreicht ist. Allerdings arbeitet man dann nicht mehr beim günstigsten Performance Parameter.

Ist der Bezugs- k' -Wert der Meßsubstanz höher als der k' -Wert der Grundmessung, so ist eine geringere Auflösung als $R = 1,5$ zu erwarten. Infolge der zu klein angenommenen Bodenhöhe resultiert eine zu kurze Kolonne und die notwendige Bodenzahl wird nicht erreicht.

Man kann von vornherein den Fehler möglichst klein halten, wenn der k' -Wert der Grundmeßreihe und der Bezugs- k' -Wert der Meßsubstanz ähnlich sind.

Um die Meßungenauigkeiten der Grundmeßreihe abzufangen, ist es angebracht, die notwendige Länge einer Kolonne um einen Betrag von ca 10% zu überschreiten. Ist der k' -Wert der Meßsubstanz niedriger als der der Grundmeßreihe, dann ist mit einem größeren Zuschlag zu rechnen. Will man eine Kolonne neu bauen, so ist auch hier ein Zuschlag angebracht, der sich nach dem Maß richtet, wie man die Kolonnenherstellung technisch reproduzierbar beherrscht. Eine zu lange Kolonne läßt sich entweder kürzen oder wenn 4 at noch nicht erreicht sind, durch Vergrößerungen von $\bar{u}$ nach der Zeit optimieren.

Zum Schluß dieses Abschnittes soll noch einmal darauf hingewiesen werden, daß die hier verwendeten einfachen Beziehungen nur innerhalb ihres Gültigkeitsbereiches verwendet werden dürfen und die Rechnungen als Näherungen zu betrachten sind.

So verwendet sind sie eine außerordentliche Hilfe für den Analytiker und können zeitraubendes Probieren durch einfaches Rechnen ersetzen. Das Letzte aus einer Kolonne herauszuholen, bleibt am Ende der Geschicklichkeit des Experimentators überlassen.

V. Experimenteller Teil.

1. Die Kolonnen und ihre Herstellung.

1.1. Klassisch gepackte Kolonnen. CP.

Für die Herstellung der klassisch gepackten Kolonnen wurde nach bewährtem Rezept verfahren. (Lit. 2,22 u.a.)

Ausführliche Beschreibung der hier angewandten Arbeitsmethode findet man bei (Lit. 23,24).

1.2. Dünnschicht-Glaskugel-Kolonnen. PLB.

Für die Herstellung von Dünnschicht-Glaskugel-Kolonnen wurde ein von HORVATH (Lit. 25) angegebenes Verfahren für die vorliegenden Erfordernisse abgewandelt. Die Rezeptur sei deshalb hier beschrieben, da sie insbesondere für solche Trägermaterialien geeignet ist, die keine oder nur geringe Haftfestigkeit an einer inerten Glasoberfläche besitzen.

Glaskugeln mit einem Siebschnitt von 0,1 bis 0,12 mm $\varnothing$ werden einige Stunden mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt, dann neutral gewaschen, mit Aceton zur Entwässerung behandelt und schließlich in dünner Lage im Trockenschrank bei 150°C getrocknet.

Die Trägersubstanz, die 24 Stunden lang in einer Kugelmühle feingemahlen wurde, wird den Erfordernissen entsprechend vorbereitet (das hier verwendete Chromosorb wurde mit Salzsäure ausgekocht und anschließend neutral gewaschen) und im Trockenschrank in möglichst dünner Schicht 24 Stunden lang bei 200°C getrocknet. Das teilweise zusammenhängende Produkt wird sorgfältig durch ein sehr enges Sieb gerieben. Danach kann man abwägen und die notwendige Menge flüssige Phase in einem geeigneten Lösungsmittel hinzugeben.

Die scharf getrockneten Glaskugeln werden nun mit getrocknetem Aceton übergossen, dem man etwa 100 mg Araldit Zweikomponentenkleber pro 100 g Glaskugeln zusetzt. Unter ständigem Rühren wird das Aceton unter einer Infrarotlampe rasch abgetrieben und die Glaskugeln für höchstens 3 Minuten auf 80°C erwärmt. Sie dürfen dabei nicht zusammenkleben oder auf der Unterlage haften. Nun gibt man rasch die Trägersubstanz mit der flüssigen Phase hinzu. Das Gemisch ist in wenig Lösungsmittel aufgeschlämmt. Das Lösungsmittel muß so ausgewählt werden, daß es weder den gehärteten noch den nichtausgehärteten Kleber lösen kann.

Unter heftigem Rühren wird nun unter der Infrarotlampe eingedampft. Nach dem völligen Trocknen erfolgt noch eine Wärmebehandlung im Trockenschrank bei 100°C.

Nach dem Abkühlen im Exsiccator lassen sich die beschichteten Kugeln in einem geeigneten Sieb gut vom Staub trennen. Die Kugeln sind sehr stabil und können unter Verwendung eines Vibrators in die Kolonnen eingefüllt werden.

1.3. Dünnfilm-Glaskugel-Kolonnen. B.

Solche Kolonnen lassen sich sehr leicht herstellen. Man muß jedoch beachten, daß der Flüssigkeitsfilm nicht zu dick ausgelegt werden darf, da es sonst leicht zu Pfützenbildung an den Berührungsstellen der Kugeln kommt. Bestens bewährt hat sich das Übersaugen einer 1-3%igen Lösung der Verteilungsflüssigkeit in einem Lösungsmittel über die auf einer Fritte befindlichen Kugeln. Eine sorgfältige Vorbehandlung und Reinigung wie unter 1.2. beschrieben ist auch hier unerlässlich.

1.4. Gepackte Kapillarkolonnen. PC

Die Herstellung von gepackten Kapillarkolonnen wurde eingehend von E. HEINE untersucht und beschrieben (Lit. 3). Sie

wurden nach den dort angegebenen Verfahren hergestellt und nach einer Methode von SCHNEIDER (Scholven Chemie) mit flüssiger Phase belegt.

1.5. Dünnschicht-Kapillar-Kolonnen. PLOT.

Für die Herstellung von Dünnschicht-Kapillar-Kolonnen wurde nach Unterlagen von C. HORVATH (Lit.25) verfahren. Es traten zunächst außerordentliche Schwierigkeiten auf. Das für unsere Zwecke ausgewählte Chromosorb W haftete auch in feinsten Verteilung nur sehr schlecht auf der Innenwandung eines Kupferrohres. Es kommt sehr auf seine Vorbehandlung an. Nur wenn diese nach einer scharfen chemischen Behandlung allmählich mit dem Lösungsmittel der einzufüllenden Suspension in Berührung gebracht wird, ist mit dem Gelingen einer solchen Kolonne zu rechnen.

1.6. Klassische Kapillarkolonnen. COT.

Die Herstellung solcher Kolonnen macht kaum Schwierigkeiten. Sie sind von GOLAY (Lit.26) untersucht. Es wurde so verfahren, daß nach eingehender Reinigung des Kapillarrohres dieses zunächst mit Lösungsmittel gefüllt, dann das Lösungsmittel mit der Lösung der Verteilungsflüssigkeit in dem Lösungsmittel verdrängt und die Kolonne bei geringer Gasgeschwindigkeit bei Raumtemperatur getrocknet wurde. Anschließend wurde im Trockenschrank bei 90°C 12 Stunden lang konditioniert.

V.2. Überprüfung von Kolonnen.

Wie schon eingangs erwähnt, ist die Permeabilität einer gepackten Kolonne in erster Linie von der Teilchengröße und der Packungsdichte abhängig. Es wurde daher eine enge

Siebfraktion ausgewählt und die maximale Packungsdichte mit einem Vibrator angenähert.

Die Permeabilität von den Kapillarkolonnen 1.5. und 1.6. ist nur abhängig vom Radius der Kapillare. Hierzu ist es jedoch notwendig festzulegen, welcher der 3 für eine Kapillare zu ermittelnden Radien einzusetzen ist. Bevor die Radien hier im einzelnen behandelt werden sollen, sollen die Eigenschaften aufgezählt werden, die eine für gaschromatographische Zwecke geeignete Kolonne haben soll (Lit.27).

- a) Gleichmäßiger innerer Durchmesser über die ganze Länge des Kapillarrohres. Die lineare Gasgeschwindigkeit ändert sich mit dem Quadrat des inneren Durchmessers.
- b) Absolut reine, gleichmäßige und glatte innere Oberfläche.
- c) Nach dem Füllen der Kapillare dürfen im Inneren keine begrenzten Querschnittsveränderungen durch Knicke oder Ablagerung vorhanden sein. Der Gasmengenstrom ändert sich mit der vierten Potenz des inneren Durchmessers.
- d) Die Kapillare soll absolut gasdicht sein.

Bevor eine Kapillare zum Bau einer gaschromatographischen Kolonne verwendet wird, ist es zweckmäßig, das blanke Rohr auf seine Eignung zu untersuchen. Verläuft diese Untersuchung positiv, dann ist nach der Fertigstellung die Prüfung zu wiederholen. Aus dem Vergleich der beiden Meßdaten vor und nach der Fertigstellung kann man Rückschlüsse auf die mechanische Güte einer Kolonne ziehen.

Für ein Kapillarrohr können drei verschiedene Radien angegeben werden, die sich aus der Verschiedenheit der Meß- und Rechenmethoden ergeben.

- a) Der mit einem geeigneten Meßgerät an den offenen Enden eines Rohres ermittelte mechanische Radius r gemessen.

- b) Aus dynamischen Messungen läßt sich ein Radius ermitteln, der einen mittleren Radius des untersuchten Rohres darstellt. Vorausgesetzt für diese Messungen sind kreisförmiger Querschnitt und glatte Wände. Man verwendet hierzu folgende Beziehung:

$$F \cdot j = \bar{u} \cdot r_{\text{mittel}}^2 \cdot \pi \quad (25) \quad \text{wobei } F = \text{ml/min}$$

$$j = j^1 \cdot \frac{2}{q+1} \quad (15) \quad r_{\text{mittel}} = \text{mittlerer Radius}$$

Aus (25) errechnet sich ein mittlerer Radius r_{mittel} :

$$r_{\text{mittel}} = \sqrt{\frac{2 \cdot j^1 \cdot F}{\pi \cdot \bar{u} \cdot (q+1)}} \quad (26)$$

Mit diesem mittleren Radius ließe sich eine mittlere Permeabilität K_{mittel} errechnen. Nach der Definition ist $K = \frac{2}{8}$

$$K_{\text{mittel}} = \frac{r_{\text{mittel}}^2}{8} = \frac{j^1 \cdot F}{4 \pi \bar{u} (q+1)} \quad (27)$$

- c) die Permeabilität ist definiert (Gl. 12)

$$K = \frac{\bar{u} \cdot \eta \cdot L}{\Delta p \cdot j^1} = \frac{r_{\text{perm}}^2}{8}$$

Aus dieser Beziehung läßt sich ein r_{perm} berechnen:

$$r_{\text{perm}} = \sqrt{\frac{8 \cdot \bar{u} \cdot \eta \cdot L}{\Delta p \cdot j}} \quad (28)$$

Die Permeabilität ist ein Maß für die Gasdurchlässigkeit eines Rohres. Die Gasdurchlässigkeit ist der reziproke Wert des Rohrwiderstandes. Man kann die einzelnen reziproken Permeabilitäten der einzelnen Rohrabschnitte addieren. Der Gesamtwiderstand setzt sich dann aus den Einzelwiderständen zusammen.

$$\sum \frac{1}{K} = l_1 \frac{1}{K_1} + l_2 \frac{1}{K_2} + \dots + l_n \frac{1}{K_n} \quad (29)$$

Die Gesamtpermeabilität wird vorwiegend durch die kleinste Einzelpermeabilität bestimmt, wenn man die Abschnitte vernachlässigt. Größere Permeabilitäten liefern zahlenmäßig nur kleine Beiträge zur Gesamtpermeabilität. Oder : der größte Einzelwiderstand bestimmt im wesentlichen den Gesamtwiderstand.

Im allgemeinen wird man für den aus der Permeabilität berechneten Radius einen kleineren Wert finden als für den mittleren Radius. Nur im Idealfall sind beide Radien gleich. Bildet man den Quotienten aus den beiden Radien, so erhält man ein Maß, das uns in erster Näherung Auskunft über die Gleichmäßigkeit eines Kapillarrohres gibt. Dieser Quotient soll als Irregularitätsfaktor eines offenen Rohres bezeichnet werden.

$$IF = \frac{r_{\text{perm}}}{r_{\text{mittel}}} = \sqrt{\frac{4 \pi (\bar{U})^2 \eta \cdot L \cdot (q+1)}{\Delta p \cdot F \cdot (j)^2}} \quad (30)$$

Bestimmt man den IF-Wert vor und nach der Beschichtung und bildet wiederum den Quotienten, dann erhält man den Beschichtungsfaktor (Coating factor) CF.

$$CF = \frac{IF_{\text{nach}}}{IF_{\text{vor}}}$$

Wie gezeigt wurde, reagiert der r_{perm} sehr empfindlich auf alle Änderungen des Querschnittes. Es ist daher nicht erstaunlich, daß bei der Herstellung einer GOLAY-Kolonne IF_{vor} immer kleiner ist als IF_{nach} . Bei Dünnschichtkolonnen ist es natürlich umgekehrt.

Von Kaiser wurde nach ähnlichen Überlegungen ein "Querschnittsfaktor" definiert (Lit.27).

$$q = 0,886 \sqrt{\frac{V/t \cdot L^3}{g^2 \cdot (p_1^2 - 1)}}$$

L = Länge der Kapillare
 V/t = Gasdurchfluß in ml/min
 bei einem Eingangsdruck p_1
 a = Strömungskonstante

In der praktischen Anwendung wurde der oben abgeleitete IF-Faktor bevorzugt. Die Beziehung enthält nur Daten, die aus einem Chromatogramm und dem zugehörigen Inertgaspeak zu entnehmen sind.

Der q-Faktor wird noch unhandlicher, wenn man den Ausdruck für V_g betrachtet.

$$V_g = t \cdot F_{20} \cdot \frac{3 \left(\frac{P_i}{P_0} + 1 \right)}{2 \left(\left(\frac{P_i}{P_0} \right)^2 + \frac{P_i}{P_0} + 1 \right)} \quad (33)$$

V.3. Auswahl der Temperaturen und des Trennproblems.

Für den Kolonnenvergleich ergibt sich auf Grund der Überlegungen im Abschnitt III, daß das Trennproblem von allen zum Einsatz kommenden Kolonnentypen gelöst werden soll. Das Chromatogramm soll gut auswertbar und die Probe möglichst leicht zu handhaben sein. Da die Messungen bei drei verschiedenen Temperaturen, die leicht zu verifizieren sind, ausgeführt werden sollten, wurde die einfache Trennung von n-Hexan und n-Heptan gewählt.

Die Temperatur wurde dadurch festgelegt, daß die niedrigste, ohne technischen Aufwand erreichbare Temperatur 20°C ist. Die obere Grenze liegt bei der angewandten flüssigen Phase von Squalan bei 80°C, welche allerdings, insbesondere bei Golay-Kolonnen, zu einem gerade noch vertretbaren Anwachsen des Nullstromes beim Flammenionisationsdetektor führt. Als dritte Temperatur wurde der dazwischenliegende Wert von 50°C gewählt. Es ergeben sich also für die drei Messungen die Temperaturen 20, 50 und 80°C.

Als flüssige Phase wurde Squalan verwendet, welches sich in zahlreichen Untersuchungen als unpolare Substanz bewährt hat. Das Squalan war bei vier Kolonnen auf Chromosorb W aufgebracht. Bei den anderen auf Glaskugeln bzw. der blanken Wand

des Kapillarrohres. Das Trägermaterial wurde für die Kolonnen gleichmäßig vorbereitet. Für die klassisch gepackten Kolonnen wurde das gesiebte Chromosorb W (Teilchengröße 0,1-0,12 mm) dreimal mit halbverdünnter Salzsäure jeweils mehrere Stunden gekocht und anschließend mit destilliertem Wasser solange ausgekocht, bis das abfließende Wasser einen pH-Wert von ca 5,0 aufwies.

Im Trockenschrank wurde dann der Träger bei 180°C 24 Stunden getrocknet. Für die Dünnschichtkolonnen wurde das Chromosorb W zunächst 24 Stunden in einer Kugelmühle zerkleinert und dann der gleichen chemischen Behandlung wie oben unterworfen.

V.4. Auswahl der Konzentration der flüssigen Phase.

Die Konzentration der flüssigen Phase auf den Träger kann nach verschiedenen Gesichtspunkten ausgewählt werden. Für einen Vergleich der Kolonnen bei optimalen Bedingungen wäre für jede Kolonnenart die Herstellung einer Kolonne mit maximaler Wirksamkeit für das ausgewählte Trennproblem notwendig gewesen. Also für jeden Kolonnentyp eine repräsentative Kolonne.

Dies hätte für jeden Kolonnentyp den Bau zahlreicher Kolonnen bedeutet.

Ein weiterer Gesichtspunkt ist der, die Kolonnen bei gleichen k' -Werten zu untersuchen. Dies kann einmal durch Variation der Menge an flüssiger Phase erfolgen, was eine Beeinflussung des Phasenverhältnisses bedeutet oder bei einem einmal ausgewählten Phasenverhältnis durch Änderung der Temperatur und somit durch Änderung des Verteilungskoeffizienten.

Schließlich könnte man versuchen, gleiche Filmdicken in allen Kolonnen und auf allen Trägern herzustellen. Hierzu ist aber eine Kenntnis der freien Oberfläche des verwendeten Trägers notwendig.

Schließlich wurde ein Kompromiß geschlossen. Es wurden drei verschiedene Gewichtsverhältnisse von flüssiger Phase und Träger hergestellt. Von diesen Kolonnen wurde dann später die jeweils günstigste für den Vergleich herangezogen.

V.5. Beschreibung der Messungen und der benutzten Apparaturen.

Für die Ausführung der Messungen benötigen wir zwei verschiedene Apparaturen.

1. Eine gaschromatographische Apparatur zur Untersuchung von gepackten Kolonnen, also CP, PLB, B.
2. Eine Apparatur zur Untersuchung von Kapillarkolonnen, also PC, PLOT, COT.

Die Messungen zu 1 wurden mit einer im Eigenbau (Lit.23) erstellten und später noch verbesserten (Lit.24) Apparatur ausgeführt.

Für die Messungen zu 2 wurde eine gaschromatographische Apparatur mit einem Flammenionisationsdetektor verwendet, wie sie in der Literatur bereits beschrieben wurde (Lit.28). Als Trägergas wurde vorwiegend Wasserstoff verwendet. Um den Einfluß des Trägergases abschätzen zu können, wurden beim FID auch Messungen mit Stickstoff als Trägergas ausgeführt. Bei den im allgemeinen hohen Trägergasgeschwindigkeiten, mußte, um eine einwandfreie Flamme zu erhalten, die normalerweise verwendete Düse (0,2 mm) gegen eine mit 0,5 mm Durchmesser ausgetauscht werden.

V.6. Arbeitsmethoden.

Die Kolonnen wurden in die entsprechende Apparatur eingebaut und zunächst bei 20°C mehrere Stunden mit hoher Träger-

gasgeschwindigkeit betrieben. Danach waren die Kolonnen von störenden Verunreinigungen frei. Beim FID war der Nullstrom klein und die Stabilität ausreichend. Vorher jedoch wurde der Druckabfall über die Kolonne in Abhängigkeit von der durchgeflossenen Menge aufgenommen. So war es möglich, für alle Kolonneneingangsdrucke den By-pass zu berechnen, ohne die Flamme zur Durchflußmessung unterbrechen zu müssen.

Wie in Abschnitt V.2. beschrieben wurde, wurde nun die Kolonne auf ihre Güte in Bezug auf ihre Permeabilität untersucht. Fiel diese Prüfung positiv aus, so war die Kolonne für die Serienmessungen bereit.

Die Probesubstanz bestand aus einer Mischung von n-Hexan und n-Heptan im Verhältnis 1:1 und wurde mit einer Hamilton-Flüssigkeitsspritze in das Aufgabesystem eingebracht. Nach jedem Chromatogramm wurde mit einer Hamilton-Gasspritze Methan als Inertgas zur Bestimmung des Inertgaspeaks eingespritzt. Das Zudosieren von Methan zur Flüssigkeit in der Flüssigkeitsspritze hat sich insbesondere bei hohen Kolonneneingangsdrucken nicht bewährt.

Bei der Wärmeleitzelle als Detektor wurde Luft als Inertgas verwendet.

VI.1. Meßergebnisse.

Um ein möglichst großes Zahlenmaterial zu erhalten, wurden zahlreiche Kolonnen gebaut, die für Messungen geeigneten wie in Abschnitt V.5. beschrieben gemessen und die für eine Auswertung geeigneten zur weiteren Berechnung herangezogen. Von diesen Kolonnen wurde dann die jeweils für einen Kolonnentyp charakteristisch erscheinende zum Kolonnenvergleich herangezogen. In den Tabellen 9 und 10 sind die gemessenen Kolonnen mit ihren charakteristischen Daten zusammengestellt.

Die Kolonnen sind in derselben Reihenfolge aufgeführt, wie sie in Abbildung 3 in der unteren Reihe von links nach rechts geordnet sind. Die Kolonnentypen sind mit ihren Abkürzungen gekennzeichnet.

Worin unterscheiden sich nun die Kolonnen innerhalb eines Types?

CP Es wurden zwei Kolonnen mit verschiedener Konzentration an flüssiger Phase gemessen. Die K-Werte sind ähnlich. Die k^L -Werte unterscheiden sich stark, was eine Folge der unterschiedlichen Menge an flüssiger Phase darstellt. Änderung des Phasenverhältnisses.

Als repräsentativ soll die Kolonne 23 angesehen werden, obwohl sie mit Sicherheit nicht das Optimum einer gepackten Kolonne darstellt.

PLB Es wurden vier Kolonnen mit steigenden Mengen an Squalan hergestellt. Die Kolonne 42 hatte zu hohe Konzentration, was sich an einem k^L -Wert von > 40 bei 20°C und für $n\text{-C}_7$ zeigte. Außerdem war die Schwanzbildung so groß, daß eine Auswertung zu ungenau wurde. Kolonne 43 hatte zu wenig flüssige Phase.

Als repräsentativ wurde Kolonne 44 angenommen.

B Die Glaskugeln wurden mit verschiedenen Konzentrationen an Squalan in Pentan übersaugt. Die Menge der flüssigen Phase ist aus der Spalte mg/m Squalan zu erkennen. Die Werte wurden aus den Meßdaten berechnet.

Als repräsentativ wurde Kolonne 31 angenommen.

PC Von den gepackten Kapillarkolonnen wurde 17 als repräsentativ angesehen. Die Werte für die Menge der flüssigen Phase wurde auch hier aus den Meßdaten berechnet.

PLOT Bei der Herstellung dieser Kolonnen ergaben sich erhebliche technische Schwierigkeiten. Von den zahlreichen hergestellten Kolonnen konnten nur 15 und 21 zu Messungen herangezogen werden. Die Ausbeute an verwendbaren Kolonnen lag bei ca 15%.

Als repräsentativ wurde Kolonne 21 angesehen.

COT Die Herstellung dieser Kolonnen machte dann keine Schwierigkeiten, wenn die Kapillare vorher auf Eignung (siehe Abschnitt V) überprüft wurde.

Als repräsentativ wurde Kolonne 26 mit einem Kapillardurchmesser von 0,5 mm und die Kolonne 24 mit einem Kapillardurchmesser von 0,25 mm angesehen.

Die als repräsentativ angegebenen Kolonnen stellen nicht die besten Kolonnen ihrer Bauart dar. Sie wurden nur als beste bei den ausgeführten Messungen angesehen.

VI.2. Die ausgewählten Kolonnen.

Die im vorigen Abschnitt ausgewählten Kolonnen sollen nun für die weiteren Betrachtungen herausgezogen werden. Sie erscheinen künftig nur unter ihren Abkürzungen und ohne Kolonnennummer. Die beiden PLOT unterscheiden sich durch einen Index,

der den Kapillardurchmesser angibt. Diese Kolonnen sind in den Tabellen 11-17 mit ihren wichtigsten Meßdaten festgehalten. Die spezifischen Kolonnendaten entnimmt man der Tabelle 9. Die entsprechenden Kolonnen der einzelnen Typen sind dort in der ersten Rubrik unterstrichen. Mit diesen Daten lassen sich dann die Werte berechnen, die in den Abbildungen(13) bis (33) graphisch dargestellt sind.

In den Tabellen 18a, 19a und 20a sind die Kolonnen nach der Temperatur geordnet. Außer den gemessenen Kolonnendaten, findet man noch die gerechneten Werte für den Performance Index. Die Tabellen zeigen in den einzelnen Rubriken:

1. Kolonnentyp
2. $H_{\min} (n-C_7)$ cm
3. $\bar{u}_{\min}$ cm/sec
4. $k'(n-C_7)$
5. $k'(n-C_6)$
6. $\Delta p_{\min}$ at
7. $L_{ne} (\min)$ cm
8. $t_{ne} (\min)$ sec
9. PI poise

In den Tabellen 18b, 19b und 20b sind die berechneten optimalen Werte für die ausgewählten Kolonnen und die daraus berechneten Performance Parameter zusammengestellt. Die Spalten bedeuten im einzelnen:

- | | | | |
|------------------------|--------|---------------------|--------|
| 1. Kolonnentyp | | 5. Δp_{opt} | at |
| 2. $(H/\bar{u})_{opt}$ | sec | 6. L_{ne} | cm |
| 3. h_{opt} | cm | 7. Δp_{ne} | at |
| 4. $\bar{u}_{opt}$ | cm/sec | 8. t_{ne} | sec |
| | | 9. PP | at.sec |

VI.3. Bemerkungen zu den Messungen.

Für die Messungen wurden die Kolonnen von vornherein überdimensioniert. Unter den ungünstigsten Bedingungen, hohe Temperaturen und dadurch kleine k^1 -Werte und große lineare Geschwindigkeiten, sollten die Kolonnen gute Trennungen und auswertbare Diagramme ergeben. Die Säulen waren deshalb für tiefe Temperaturen zu lang, so daß bei der Darstellung der $(\frac{H}{\bar{u}})_{\text{opt}}$ bzw. t_{ne} Funktion nicht immer der zu erwartende horizontale Ast erreicht werden konnte. Dies hatte experimentelle Gründe, die darin zu suchen sind, daß einmal der Regler für die Trägergasversorgung die obere Grenze des Durchflusses in Abhängigkeit vom Druck bestimmt. Zum anderen, daß man insbesondere für COT-Kolonnen die lineare Trägergasgeschwindigkeit nicht beliebig erhöhen kann, da man sonst den Film auf der Innenwand zerstört und die flüssige Phase austrägt. Ähnliches gilt für die PLOT-Kolonnen für die Festigkeit der porösen Schicht. Da wir es bei dem verwendeten Flammenionisationsdetektor mit einem massengeschwindigkeitsempfindlichen Detektor zu tun haben, führt hohe lineare Trägergasgeschwindigkeit bei hohen Temperaturen rasch zu einem nicht mehr kompensierbaren Nullstrom.

In den Tabellen und den graphischen Darstellungen sind nicht alle gemessenen Werte verzeichnet. Ist in einer graphischen Darstellung der Verlauf der Kurve durch Meßwerte auch außerhalb des Maßstabes bekannt, dann ist dies durch einen Pfeil angedeutet.

VI.4. Experimenteller Vergleich des Performance Index mit dem Performance Parameter.

Die Kolonne COT_{0,25} wurde mit Wasserstoff bei einem Druckabfall Δp von 1,96 at, entsprechend einer linearen Geschwindigkeit des Trägergases $\bar{u} = 110,0$ cm/sec, gefahren und eine

Mischung von 7 Kohlenwasserstoffen eingespritzt. Die Geschwindigkeit des Trägergases wurde so hoch gewählt, damit die Kolonne mit Sicherheit rechts vom Optimum der $\frac{H}{U}$ -Kurve arbeitet. Für die erhaltenen H-Werte wurden dann PP^+ und PI^+ berechnet. Dies sind Werte, die sich aus den Versuchsbedingungen ergeben. Sie stellen in keinem Fall die günstigsten nach der Definition von PP und PI dar. Zu ihrer Ermittlung wäre von jeder Komponente die Aufnahme einer $H-\bar{u}$ -Kurve notwendig gewesen. Aus den gewonnenen Meßdaten läßt sich die Änderung der beiden Werte in Abhängigkeit vom k' -Wert gut erkennen. (Tabelle 21). In Abbildung (34) sind die PP^+ und PI^+ -Werte als Funktion von k aufgetragen. Die PP^+ -Werte beziehen sich immer auf zwei benachbarte Peaks. So bezieht sich der PP^+ -Wert von n-Nonan auf die Trennung von n-Nonan und n-Oktan entsprechend der Definition des Performance Parameters. Für n-Pentan kann kein PP^+ -Wert angegeben werden, da diese Komponente die kürzeste Retentionszeit besitzt. Siehe Abschnitt III.2.

Der PI^+ -Wert nimmt monoton mit ansteigendem k' -Wert ab. Er kann bereits für den ersten Peak angegeben werden, da sich der PI^+ -Wert nur auf einen Peak bezieht. Der Theorie nach sollte er bei einem k' -Wert von ca 3.1 ein Minimum durchlaufen. Die Zusammensetzung der Probe wurde so gewählt, daß sich der PP^+ nicht monoton mit dem k' -Wert ändert. Daraus ist zu erkennen, daß durch die Wahl des Trennproblems der PP^+ beliebig zu variieren ist.

Wählt man z.B. als Probenzusammensetzung n-Hexan und n-Oktan gegenüber Methylcyclohexan und Oktan, dann ist der PP^+ -Wert etwa 530 mal so klein. Der Performance Parameter reagiert also sehr empfindlich auf das Trennproblem. (Siehe Gl.21).

VI.5. Vergleich der Kolonnen

VI.5.1. Im speziellen Fall unter den vorliegenden Bedingungen.

Wir haben für alle Kolonnen das gleiche Trennproblem vorgegeben und können daher für diese Trennung die günstigste Kolonne angeben. Wir legen einmal PP und zum anderen Mal PI

als Wertmaßstab zugrunde. Die Reihenfolge bei den drei Temperaturen für die Kolonnentypen ist in der Tabelle (22) angegeben. Außerdem ist in einer weiteren Spalte die notwendige Analysenzeit als Maßstab benutzt.

In der Tabelle (23) sind dann die Kolonnen nach ihrer "Güte" einmal nach PP und einmal nach PI für alle Temperaturen geordnet. In einer weiteren Spalte ist nach der notwendigen Analysenzeit t_{ne} geordnet. Nach diesen drei Gesichtspunkten läßt sich dann die "beste" der vorliegenden Kolonnen für das gegebene Analysenproblem herausuchen.

Wir haben also drei Bewertungsgrundlagen zur Bestimmung der "Güte" einer Kolonne.

Der Performance Index sagt uns lediglich, daß eine Kolonne "besser" ist als die andere. Er gibt uns jedoch keine Auskunft über den analytischen Wert.

Der Performance Parameter berücksichtigt das Analysenproblem. Man darf jedoch für einen Druck $\Delta p_{ne} > 4$ at keinen PP mehr angeben. Die wichtigste Angabe für den Analytiker dürfte noch immer die Analysenzeit sein. Mit ihr kennt er definitiv die Analysendauer. Das bedeutet jedoch nicht, daß damit auch im Sinne des Performance Parameter der geringste Aufwand an Druck und Zeit erreicht ist.

Zur Bewertung von Kolonnen für ein Trennproblem sind im Sinne des Analytikers also zwei Angaben notwendig.

1. Der notwendige Aufwand: PP
2. Die notwendige Analysenzeit: t_{ne}

Die Entscheidung, welche unserer Kolonnen bei welcher Temperatur für das gegebene Analysenproblem am besten geeignet ist, fällt nach Durchsicht der Tabelle 23 nicht mehr schwer. Es ist dies die Kolonne COT_{0,25} bei 50°C mit einer Analysenzeit von 3,1 Sekunden.

Der Performance Parameter beträgt 0,0189. Nach dem Performance Parameter wäre 20°C die richtige Temperatur, denn hier ist er nur 0,0116 und somit kleiner und daher günstiger als bei 50°C.

Die Analysenzeit erfährt hier eine 40%ige Verlängerung. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man die t_{ne} - Δp_{ne} -Kurven in den Abbildungen (35,36 und 37) miteinander vergleicht. Die Tabelle 23 gibt mit einem Blick eine Übersicht für alle Temperaturen, während die Tabellen 18a bis 20b dies nur für jeweils eine Temperatur gestatten. In den Abbildungen (35,36 und 37) sind die Werte für Δp_{ne} und t_{ne} für alle Kolonnen und für jede Temperatur auf einem Blatt dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und der Vergleichsmöglichkeiten mußte für Δp_{ne} ein logarithmischer Maßstab gewählt werden. Hierdurch gelang es, alle Daten für eine Temperatur auf einem Blatt unterzubringen. Die t_{ne} -Achse hat einen linearen Maßstab.

VI.5.2. Vergleich von Kolonnen allgemein.

Die im vorigen Abschnitt gemachten Überlegungen und Berechnungen gelten nur für das gegebene Meßproblem und für die gemessenen Kolonnen. Sie lassen sich nicht verallgemeinern und etwa den Schluß zu, daß z.B. immer alle Kolonnen in Tabelle 23 im oberen Abschnitt besser seien als am Ende. Wir können nur sagen, daß in unserem Fall, bei den gegebenen Bedingungen die $COT_{0,25}$ bei dem angelegten Gütemaß die beste ist.

Der Wert für die notwendige Analysenzeit wird entscheidend durch den k -Wert beeinflusst (Gl.16). Dies geht aus dem Vergleich der graphischen Darstellung der $\frac{H}{\bar{u}}$ Werte gegen $\bar{u}$ in den Abbildungen mit den t_{ne} gegen Δp_{ne} -Kurven hervor. Man vergleiche auch die Tabellen 18a bis 20b. Es ändert sich die Reihenfolge, wenn man nach der Zeit ordnet.

Die Werte für $\frac{H}{\bar{u}}$ als Funktion von $\bar{u}$ sind nach der Temperatur getrennt auf den Abbildungen 38,39 und 40 dargestellt. Hier mußte sowohl für die $\frac{H}{\bar{u}}$ - als auch für die $\bar{u}$ -Achse ein logarithmischer Maßstab gewählt werden. Hierdurch gelang es, alle

Werte unterzubringen, die Übersicht zu fördern und einen Vergleich zu ermöglichen.

Das Kapazitätsverhältnis k' ist aber abhängig vom Verteilungskoeffizienten k und dem Phasenverhältnis a , welches uns durch die Kolonnenkonstruktion gegeben ist. Den Verteilungskoeffizienten kann man im Rahmen der Variationsmöglichkeit der Temperatur beeinflussen.

Wie oben gezeigt wurde, liegt der günstigste k' -Wert bei etwa 3,1. Um diesen zu erreichen, gibt es nur die Möglichkeit, die Temperatur und eine Kolonne mit einem solchen a -Wert zu wählen, daß der Quotient aus dem Verteilungskoeffizienten für das gegebene Analysenproblem und dem a -Wert eines Kolonnentyps rund 3,1 ergibt.

Hieraus ist zu ersehen, daß ein allgemeiner Kolonnenvergleich nicht möglich und verboten ist, da als zusätzliche Parameter k und die Bodenhöhe H auftreten. Wie bereits oben gezeigt wurde, ist H ebenfalls eine Funktion des k' -wertes und des Kolonnentyps.

VI.5.3. Vergleich der Kolonnen bei gleichem k' und gleichem Meßproblem.

Aus der Temperaturabhängigkeit der k' -Werte für die drei Temperaturen wurde graphisch die Temperatur ermittelt, die einen k' -Wert von ca. 3,1 erwarten ließ. In der Tabelle 24 sind in der Spalte 2 die so bestimmten Temperaturen verzeichnet. In der Spalte 3 sind die Temperaturen angegeben, die beiden Messungen eingestellt wurden. In der Spalte 4 findet man dann die sich aus den Messungen ergebenden k' -Werte. In der Spalte 5 die Tabellen, in denen die Meßwerte festgehalten sind.

Fast alle Kolonnen hatten bis zu diesem Zeitpunkt zahlreiche Messungen bei den verschiedensten Temperaturen und unter unterschiedlichen Bedingungen zu überstehen gehabt. Sie hatten ein Alter zwischen $3/4$ bis 1 Jahr. Da sich die Kolonnen mit

Sicherheit verändert hatten, wurde kein Wert auf exaktes Einhalten der Temperatur und des k' -Wertes gelegt.

$COT_{0,5}$ konnte wegen des großen Aufwandes für die Meßtemperatur von weniger als $10^{\circ}C$ nicht gemessen werden. Es wurden die Werte für $20^{\circ}C$ verwendet. Ebenso wurde auf die Messungen für CP und $COT_{0,25}$ verzichtet.

Die Meßergebnisse sind in den Abbildungen (41) und (42) graphisch dargestellt. In der Tabelle 29 sind die optimalen Kolonnendaten und die Performance Parameter bei einem k' -Wert von rund 3,1 zusammengestellt.

In der Tabelle 30 sind die Kolonnen geordnet, und zwar nach dem Performance Parameter, der Analysenzeit und $(\frac{H}{U})_{opt}$. Bei den ersten drei Kolonnen ist die Reihenfolge gleich. Dann ergibt sich jedoch eine Änderung. Der PP für die PLOT-Kolonne ist etwa doppelt so gut, wie für die PLB-Kolonne. Die Analysenzeit ist jedoch bei der PLB-Kolonne fast doppelt so gut, wie bei der PLOT-Kolonne. Das Verhältnis hat sich hier umgekehrt. Ähnliches kann man über die PLB und PC-Kolonne aussagen.

Die Reihenfolge für die t_{ne} und $\frac{H}{U}$ ist dieselbe. Hier ist nur aufgrund der unterschiedlichen Temperaturen und daher anderer relativer Flüchtigkeiten, die unterschiedliche Zahlenwerte für die notwendigen Bodenzahlen ergaben, eine Änderung der Reihenfolge denkbar. Die k' -Werte sind für die Kolonnen nahezu gleich.

Die Unterschiede für die Zeiten und die Performance Parameter sind bei den Messungen relativ klein. Das liegt an dem einfachen Trennproblem, das für die Messungen ausgewählt wurde. Bei einem 10 mal schwierigeren Trennproblem, was einer 10 mal größeren notwendigen Bodenzahl entspricht, beginnt die Zeit bereits einen merklichen Einfluß zu nehmen. Alle Werte für t_{ne} sind dann 10 mal so groß. Hat man dann nur die Wahl zwischen z.B. einer CP- und einer PLB-Kolonne, dann ist, wenn man die Analysenzeit t_{ne} betrachtet, die PLB mit 94,5 Sekunden

oder rund 1,5 Minuten einer CP-Kolonne mit 133 Sekunden oder 2,25 Minuten vorzuziehen, auch wenn der PP-Wert für die CP-Kolonne 4,8 mal günstiger liegt als für die PLB-Kolonne.

VII.1. Tabellen.

Tabelle 2

Kolonne 24 (Golay) GOM
 Kolonnenkonstanten siehe Abschnitt IV.2.2.3.

Temperatur 50°C
 Länge 3000 cm

Nr.	Δp	P	t_0	t_R n-C ₆	t_R n-C ₇	w n-C ₇	$\bar{u}$ n-C ₇	N n-C ₇	H n-C ₇	k' n-C ₆	k' n-C ₇	r n-C ₆ /n-C ₇
at		$\frac{ml}{min}$	sec	sec	sec	sec	$\frac{cm}{sec}$	cm				
7	0,45	0,40	217	453	860	24,5	13,8	11000	0,273	1,08	2,93	2,71
8	0,67	0,56	154	323	610	15,4	19,5	14000	0,214	1,09	2,95	2,70
9	0,90	1,08	110	232	438	11,5	27,0	12990	0,231	1,09	2,93	2,67
10	1,11	1,55	88,8	186	350	10,6	33,9	9743	0,308	1,10	2,96	2,68
11	1,46	2,45	68,8	144	271	9,56	43,7	7134	0,419	1,11	2,96	2,65
12	1,76	3,40	57,2	120	224	9,00	52,4	5554	0,540	1,09	2,97	2,72
13	2,05	4,25	49,0	104	194	8,80	61,2	4349	0,690	1,11	2,95	2,65
k'_{n-C_6}	(Mittelwert = 1,10)											
k'_{n-C_7}	(Mittelwert = 2,95)											
									$r_{n-C_6}, n-C_7$	(Mittelwert) = 2,68.		

Tabelle 3

Kolonne 24 (Golay) COT.

Kolonnenkonstanten siehe Abschnitt IV.2.2.3.

Nr.	$\Delta p_{ne}/N_{ne}$	t_{ne}/N_{ne}	Δp_{ne}	t_{ne}	$\Delta p_{ne} \times t_{ne}$
	dyn.cm ⁻²	sec	at	sec	at · sec
7	39.1	0.0771	0.0037	7.12	0.026
8	44.1	0.0425	0.0042	3.93	0.017
9	64.9	0.0335	0.0061	3.10	0.019
10	108.7	0.0355	0.0102	3.28	0.033
11	190.8	0.0374	0.0180	3.46	0.062
12	294.8	0.0402	0.0278	3.71	0.103
13	439.9	0.0436	0.0414	4.04	0.167

Tabelle 4

Vollständige Beschreibung der nach dem Performance Parameter optimierten Kolonne Nr. 24 (Golay) COT.

Kolonnenkonstanten

Die für die Trennung
n-C₆-n-C₇ optimierten
Betriebsdaten.

Kapillarrohr	: Kupfer	Analysenzeit $t_{ne} = 3.1 \text{ sec}$
Radius r_{mittel}	: 0,124 mm	Druckabfall $\Delta p_{ne} = 0,0061 \text{ at}$
Radius r_{perm}	: 0,120 mm	Mittlere lineare
Permeabilität	: $181 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2$	Trägergasgeschwindig- keit $\bar{u} = 27.1 \text{ cm/sec}$
IF-Faktor	: 0.968	Länge $L_{ne} = 21.3 \text{ cm}$
Phasenverhältnis a	: 142.5	Volumengeschw. $F = 0,395 \text{ ml/min}$
Freies Gasvolumen V_g	: $103 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$	
Volumen d. Filmes V_l	: $0.725 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$	Retentionszeit d. Inertgases $t_o = 0,785 \text{ sec}$
Dicke des Filmes	: $4.36 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$	Retentionszeit n-Hexan $t_{RC6} = 1.60 \text{ sec}$
Trägergas	: Stickstoff	
$\eta_{N_2} (50^\circ\text{C})$	: $1,88 \cdot 10^{-4}$	Retentionszeit n-Heptan $t_{RC7} = 3.10 \text{ sec}$
Brenngas	: Wasserstoff	k-Wert n-C ₆ = 1.10
Spülgas	: Sauerstoff	k-Wert n-C ₇ = 2.95
		Performance Parameter PP = 0,019 at. sec
		Effektive Boden- höhe H = 0,232 cm
		Effektive not- wendige Boden- zahl $N_{ne} = 91.61$
		Peakbreite = 0,76 sec w_{n-C_6}
		Peakbreite = 1,22 sec w_{n-C_7}

Tabelle 9

Typ	Nr.	Lng	Durch- messer	Teilchen ¹ Ø	Träger ²	Squalan	K 10 ⁷ cm ²	a
		cm	mm	mm	mm	mg/m		
CP	11	200	4,0	0,10-0,12	▼	39,32	3,1	231
<u>CP</u>	23	200	4,0	0,10-0,12	-	185,4	2,1	50
PLB	42	200	4,0	> 10 µ	0,10-0,12			
PLB	41	200	4,0	> 10 µ	0,10-0,12	35,8	1,5	163
<u>PLB</u>	44	200	4,0	> 10 µ	0,10-0,12	25,76	2,7	188
PLB	43	200	4,0	> 10 µ	0,10-0,12			
B	25	200	4,0	-	0,10-0,12	134,8	2,4	33,3
<u>B</u>	31	200	4,0	-	0,10-0,12	32,63	4,4	147
B	32	200	4,0	-	0,10-0,12	16,9	2,3	406
<u>PC</u>	17	1000	0,2-0,3	0,10-0,12	▼	0,277	10,9	242
PC	19	1000	0,2-0,3	0,10-0,12	-	0,114	6,2	120
PLOT	15	3000	0,5	> 10 µ	Wand	3,12	575	484
<u>PLOT</u>	21	3000	0,5	> 10 µ	Wand	9,47	404	150
<u>COT</u>	24	3000	0,25	-	Wand	4,33	182	143
<u>COT</u>	26	3000	0,5	-	Wand	3,04	700	470
COT	30	1040	0,25	-	Wand	1,88	195	254

1. Der Teilchendurchmesser bezieht sich auf die Körnung der stationären Phase.
2. Als Träger wird die Oberfläche bezeichnet, an der die stationäre bzw. die flüssige Phase haftet.

Bei PLB-Kolonnen waren es Glaskugeln. Bei PLOT und COT-Kolonnen die Innenwand des Kupferrohres.

Tabelle 10

Type	Nr.	k'-Werte n-Hexan Temperatur °C			k'-Werte n-Heptan Temperatur °C			relative Flüchtigkeit Temperatur °C		
		20	50	80	20	50	80	20	50	80
CP	11	1,95	0,65	0,28	6,25	1,70	0,65	3,20	2,61	2,32
CP	23	9,1	2,9	1,3	29,0	7,8	3,0	3,19	2,69	2,31
PLB	42									
PLB	41	3,02	0,96	0,45	9,80	2,59	1,00	3,24	2,60	2,24
PLB	44	2,15	0,74	0,33	6,78	1,94	0,77	3,15	2,62	2,35
PLB	43	2,31	0,69	0,31	7,11	1,80	0,72	3,08	2,61	2,32
B	25	12,7	4,5	1,9	41,0	12,0	4,5	3,27	2,78	2,37
B	31	2,7	1,0	0,45	8,90	2,60	1,02	3,39	2,62	2,27
B	32	1,04	0,34	0,17	3,36	0,92	0,37	3,83	2,70	2,18
PC	17	1,63	0,59	0,28	5,20	1,63	0,66	3,19	2,76	2,35
PC	19	3,21	1,3	0,55	10,25	3,5	1,25	3,19	2,61	2,27
PLoT	15	0,90	0,35	0,14	2,7	0,89	0,31	3,00	2,54	2,21
PLoT	21	2,57	0,95	0,42	8,2	2,51	0,96	3,18	2,65	2,28
CoT	24	2,6	1,1	0,45	7,8	2,9	1,05	3,00	2,64	2,33
CoT	26	0,74	0,33	0,14	2,25	0,87	0,32	3,04	2,64	2,29
CoT	30	1,30	0,54	0,24	4,02	1,52	0,57	3,09	2,82	2,38

1 Die aus der Literatur (Lit.19) berechneten Werte für die relative Flüchtigkeit $r_{1,2}$ von n-Hexan-n-Heptan sind:

$$20^{\circ}\text{C} = 3,13 \quad 50^{\circ}\text{C} = 2,67 \quad 80^{\circ}\text{C} = 2,32$$

Tabelle 11 a
CP

Nr.	Δp	j'	$\bar{u}$	t_0	t_R		N	
					n-C ₆	n-C ₇	n-C ₆	n-C ₇
	at		cm/sec	sec	sec	sec		
Temperatur 20°C								
1	0,22	0,997	2,46	81,3	821,0	2439	600,3	881,0
2	0,40	0,992	4,76	42,0	424,0	1260	841,5	1268,2
3	0,57	0,984	6,29	31,8	321,0	954	952,4	1662,9
4	0,72	0,977	7,97	25,1	254,0	753	1096,5	1828,9
5	0,85	0,970	9,31	23,1	238,0	693	1081,4	1872,4
6	0,98	0,965	11,00	18,19	183,6	545,7	1008,5	1721,1
Temperatur 50°C								
7	0,22	0,997	2,43	82,4	321,0	725,0	307,8	527,1
8	0,40	0,992	4,42	45,3	176,6	399,0	414,3	829,7
9	0,57	0,984	6,69	29,9	116,6	263,0	521,0	1131,1
10	0,72	0,977	7,52	26,6	103,8	234,0	606,7	1183,5
11	0,85	0,970	8,80	22,7	88,5	200,0	595,3	1159,9
12	0,98	0,965	10,29	19,45	75,9	171,2	586,6	1255,2
Temperatur 80°C								
13	0,22	0,997	2,36	84,8	195,0	349,2	152,5	323,3
14	0,40	0,992	4,14	48,3	111,0	193,2	206,2	476,8
15	0,57	0,984	5,66	35,4	81,4	141,6	225,9	570,3
16	0,72	0,977	7,12	28,1	64,6	112,4	275,7	654,6
17	0,85	0,970	8,66	23,1	53,1	92,4	262,7	673,2
18	0,98	0,965	9,86	20,3	46,6	81,2	253,5	681,0

Tabelle 11 b

CP

Nr.	H ₆	H ₇	$\frac{H_7}{\bar{u}}$	H ₇ · $\bar{u}$	t _{ne}	Δp _{ne}	t _{ne} · Δp _{ne}
	cm	cm	$\frac{\bar{u}}{\text{sec}}$	dyn.cm ⁻²	sec	at	at.sec
Temperatur 20°C							
1	0,334	0,227	0,0923	0,492	211,5	0,0182	3,849
2	0,240	0,158	0,0331	0,619	75,9	0,0245	1,860
3	0,210	0,120	0,0191	0,648	43,8	0,0247	1,082
4	0,183	0,109	0,0137	0,765	31,4	0,0284	0,893
5	0,186	0,107	0,0115	0,847	25,3	0,0324	0,852
6	0,199	0,116	0,0106	1,100	24,2	0,0417	1,010
Temperatur 50°C							
7	0,650	0,379	0,1560	0,627	125,2	0,0383	4,80
8	0,483	0,241	0,0545	0,712	43,8	0,0443	1,939
9	0,384	0,177	0,0264	0,776	21,2	0,0492	1,044
10	0,330	0,169	0,0225	0,820	18,0	0,0529	0,954
11	0,337	0,172	0,0196	1,003	15,7	0,0631	0,992
12	0,342	0,159	0,0155	1,019	12,4	0,0682	0,847
Temperatur 80°C							
13	1,312	0,619	0,2523	0,588	117,4	0,0786	9,231
14	0,970	0,419	0,1012	0,625	45,3	0,0933	4,228
15	0,886	0,350	0,0608	0,792	27,7	0,107	2,963
16	0,735	0,306	0,0430	0,840	19,3	0,119	2,311
17	0,758	0,297	0,0343	0,892	15,4	0,138	2,120
18	0,790	0,293	0,0297	1,193	13,3	0,155	2,068

Tabelle 12 a

PLB

Nr.	Δp	j	$\bar{u}$	t_o	t_R		N	
					n-C ₆	n-C ₇	n-C ₆	n-C ₇
	at		cm/sec	sec	sec	sec		
Temperatur 20°C								
1	0,5	0,987	7,49	26,70	84,1	207,7	115,00	226,20
2	1,0	0,964	14,31	13,98	44,0	108,8	154,80	332,86
3	1,5	0,943	20,20	9,90	31,2	77,0	225,28	339,05
4	2,0	0,923	27,21	7,35	23,2	57,2	124,94	313,63
5	2,5	0,907	31,00	6,45	20,3	50,2	132,08	306,06
6	3,0	0,892	37,58	5,32	16,8	41,4	109,38	280,49
Temperatur 50°C								
7	0,15	0,998	2,11	94,8	165,0	278,7	30,55	80,94
8	0,5	0,987	7,09	28,2	49,1	82,9	31,13	84,07
9	1,5	0,943	18,94	10,56	18,4	31,1	33,88	109,15
10	2,0	0,923	24,33	8,22	14,3	24,2	36,89	114,95
11	2,5	0,907	29,24	6,84	11,9	20,1	37,49	119,02
12	3,0	0,892	33,98	5,89	10,3	17,3	27,55	106,35
Temperatur 80°C								
13	0,15	0,998	2,12	94,2	125,3	166,7	17,03	44,84
14	0,5	0,987	6,76	29,6	39,4	52,4	16,41	47,32
15	1,5	0,943	18,83	10,62	14,1	18,8	16,46	49,20
16	2,0	0,923	24,88	8,04	10,7	14,2	17,56	49,82
17	2,5	0,907	30,30	6,60	8,8	11,7	16,50	44,23
18	3,0	0,892	34,19	5,85	7,8	10,4	9,28	24,60

Tabelle 12 b
PLB

Nr.	H ₆ cm	H ₇ cm	$\frac{H_7}{\bar{u}}$ sec	H ₇ · $\bar{u}$ dyn.cm ⁻²	t _{ne} sec	Δp _{ne} at	t _{ne} ·Δp _{ne} at.sec
Temperatur 20°C							
1	1,740	0,884	0,118	6,63	69,90	0,172	12,03
2	1,293	0,601	0,0420	8,60	25,0	0,224	5,60
3	1,596	0,590	0,0292	11,92	17,36	0,310	5,39
4	1,607	0,639	0,0235	17,37	14,0	0,451	6,31
5	1,517	0,654	0,0211	20,23	12,53	0,527	6,60
6	1,830	0,714	0,0190	26,84	10,30	0,702	7,90
Temperatur 50°C							
7	6,547	2,471	1,171	5,21	325,5	0,180	58,59
8	6,425	2,379	0,336	16,87	93,75	0,585	54,92
9	5,403	1,832	0,0968	34,71	27,0	1,205	32,53
10	5,426	1,740	0,0715	42,34	19,95	1,479	29,33
11	5,344	1,681	0,0575	49,15	16,0	1,702	27,37
12	7,265	1,873	0,0551	63,63	15,40	2,20	33,99
Temperatur 80°C							
13	11,75	4,460	2,104	9,46	466,9	0,432	201,7
14	12,24	4,227	0,625	28,58	138,70	1,315	180,5
15	12,15	4,065	0,216	76,53	48,0	3,494	167,5
16	11,40	4,030	0,162	100,25	35,95	4,577	164,5
17	12,13	4,522	0,149	137,02	33,55	6,254	206,8
18	21,56	8,129	0,238	277,95	52,70	12,690	668,7

Tabelle 13a

Nr.	Δp	j'	B		t_R	N	
			$\bar{u}$	t_0		$n-C_6$	$n-C_7$
	at		cm/sec	sec	sec	sec	
Temperatur 20°C							
1	0,25	0,996	6,68	29,9	111,0	296,0	109,0 193,9
2	0,5	0,986	12,05	16,4	60,7	162,5	75,6 133,4
3	1,0	0,964	22,78	8,76	32,4	86,8	28,7 85,6
4	1,5	0,943	32,33	6,18	22,8	61,2	31,0 65,4
5	1,8	0,931	39,14	5,10	18,9	49,6	30,8 57,8
6	2,5	0,906	53,72	3,74	13,8	37,1	26,1 47,4
7	3,0	0,892	59,09	3,39	12,5	33,6	22,0 41,6
Temperatur 50°C							
8	0,25	0,996	6,62	30,2	60,4	108,6	41,1 140,5
9	0,5	0,986	12,02	16,7	33,4	60,1	29,4 82,4
10	1,0	0,964	22,60	8,88	17,8	31,9	23,3 61,1
11	1,5	0,943	31,75	6,30	12,6	22,7	19,5 43,1
12	1,8	0,931	38,10	5,28	10,6	19,0	18,6 42,3
13	2,5	0,906	50,55	3,96	7,9	14,3	12,9 34,8
14	3,0	0,892	60,60	3,30	6,6	11,9	12,5 30,5
Temperatur 80°C							
15	0,25	0,996	6,00	33,4	48,4	67,4	17,8 59,6
16	0,5	0,986	11,13	18,0	26,1	36,4	13,3 39,0
17	1,0	0,964	21,38	9,36	13,6	18,9	10,5 28,1
18	1,5	0,943	30,91	6,48	9,4	13,1	8,8 25,5
19	1,8	0,931	34,96	5,70	8,3	11,5	6,6 18,5
20	2,5	0,906	48,15	4,14	6,0	8,4	
21	3,0	0,892	57,65	3,48	5,0	7,0	

Tabelle 13 b

B

Nr.	H ₆	H ₇	$\frac{H_7}{u}$	$H_7 \cdot u$	t _{ne}	Δp _{ne}	t _{ne} · Δp _{ne}
	cm	cm	sec	dyn.cm ⁻²	sec	at	at.sec
Temperatur 20°C							
1	1,835	1,04	0,155	6,42	111,2	0,095	10,5
2	2,646	1,50	0,125	18,08	89,3	0,270	24,1
3	4,101	2,34	0,103	53,19	73,4	0,825	60,8
4	6,460	3,06	0,0946	98,9	68,4	1,58	107,3
5	6,500	3,46	0,0874	135,4	63,4	2,12	134,5
6	7,665	4,22	0,0785	226,7	60,4	3,96	239,0
7	9,102	4,81	0,0813	283,9	58,8	4,73	278,0
Temperatur 50°C							
8	4,869	1,66	0,251	11,04	85,0	0,195	16,55
9	6,805	2,43	0,202	29,15	68,5	0,561	38,2
10	8,576	3,28	0,145	74,02	49,2	1,48	72,8
11	10,269	4,65	0,147	147,5	49,7	3,00	149,0
12	10,767	4,73	0,124	180,0	42,1	3,70	155,5
13	15,479	5,75	0,114	287,7	38,5	5,90	224,2
14	15,996	6,57	0,109	398,2	36,8	8,25	303,5
Temperatur 80°C							
15	11,224	3,36	0,559	20,13	137,7	0,50	70,1
16	15,038	5,13	0,461	57,10	113,3	1,53	173,3
17	19,107	7,11	0,333	152,1	81,9	4,18	341,9
18	22,784	7,86	0,255	243,0	62,7	6,77	424,0
19	30,220	10,79	0,309	377,2	76,0	11,00	830,0
20							
21							

Tabelle 14a

PC

Nr.	Δp	j'	$\bar{u}$	t_0	t_R		N	
					n-N ₆	n-C ₇	n-C ₆	n-C ₇
	at		cm/sec	sec	sec	sec		
Temperatur 20°C								
1	0,75	0,976	8,66	115,5	286,0	658,0	1532,7	2997,8
2	1,0	0,964	11,44	87,5	217,0	499,0	1708,3	3268,6
3	1,5	0,943	17,08	58,6	145,3	334,0	1627,7	2998,9
4	2,0	0,923	22,52	44,4	110,0	253,0	1358,0	2743,3
5	3,0	0,892	32,81	30,5	75,6	172,5	1254,4	2333,9
6	3,5	0,881	37,79	26,4	65,4	150,5	1009,5	1984,4
Temperatur 50°C								
7	0,5	0,976	8,32	120,2	190,0	313,0	722,4	1166,6
8	0,75	0,964	10,86	92,1	145,5	239,0	841,3	1797,1
9	1,5	0,943	15,92	62,8	99,2	163,4	850,1	1845,6
10	2,5	0,907	17,34	57,7	91,2	150,0	928,3	1849,7
11	3,0	0,892	20,35	49,2	77,7	128,0	803,4	1663,1
12	3,5	0,881	23,51	42,6	67,3	110,7	666,5	1525,2
Temperatur 80°C								
13	0,25	0,976	7,73	103,0	129,8	167,0	263,1	672,6
14	0,75	0,964	10,10	99,0	124,8	160,4	289,9	795,7
15	1,5	0,943	15,18	65,9	83,0	106,7	418,3	990,9
16	2,0	0,923	19,91	50,1	63,2	81,2	448,7	1138,8
17	3,0	0,892	29,09	34,4	43,4	55,7	453,1	921,2
18	4,0	0,871	37,37	26,8	33,8	43,4	322,0	858,5

Tabelle 14 b
PC

Nr.	H ₆	H ₇	$\frac{H_7}{\bar{u}}$	H ₇ · $\bar{u}$	t _{ne}	Δp _{ne}	t _{ne} · Δp _{ne}
	cm	cm	sec	dyn.cm ⁻²	sec	at	at. sec
Temperatur 20°C							
1	0,652	0,334	0,0386	2,89	18,17	0,0181	0,329
2	0,585	0,306	0,0267	3,50	12,57	0,0219	0,275
3	0,614	0,334	0,0196	5,70	9,204	0,0358	0,330
4	0,737	0,365	0,0162	8,21	7,627	0,0514	0,392
5	0,797	0,429	0,0131	14,06	6,144	0,0881	0,541
6	0,991	0,504	0,0134	19,05	6,284	0,119	0,775
Temperatur 50°C							
7	1,384	0,857	0,1030	7,13	24,45	0,0569	1,391
8	1,189	0,557	0,0513	6,05	12,17	0,0483	0,588
9	1,054	0,542	0,0341	8,63	8,095	0,0689	0,558
10	1,577	0,541	0,0312	9,37	7,395	0,0748	0,554
11	1,245	0,602	0,0296	12,24	7,015	0,0977	0,686
12	1,513	0,656	0,0279	15,41	6,624	0,124	0,818
Temperatur 80°C							
13	3,806	1,487	0,193	11,50	34,39	0,115	3,955
14	3,451	1,257	0,125	12,70	22,33	0,127	2,836
15	2,392	1,009	0,0665	15,32	11,88	0,153	1,818
16	2,229	0,893	0,0441	17,49	7,878	0,175	1,379
17	2,209	1,025	0,0354	30,00	6,324	0,300	1,897
18	3,107	1,165	0,0312	43,50	5,574	0,435	2,428

Tabelle 15 a

PLOT

Nr.	Δp	j	$\bar{u}$	t_0	t_R		N	
					n-C ₆	n-C ₇	n-C ₆	n-C ₇
	at		cm/sec	sec	sec	sec		
Temperatur 20°								
1	0,5	0,987	82,8	36,5	129,6	328,5	271,3	321,3
2	0,7	0,978	109,4	27,4	98,3	246,8	256,5	356,2
3	0,9	0,969	137,0	21,9	77,8	197,1	237,0	324,7
4	1,1	0,960	165,6	18,1	64,2	162,9	226,7	337,6
5	1,2	0,955	180,5	16,6	58,9	149,4	204,9	289,8
Temperatur 50°								
6	0,25	0,999	34,3	87,4	178,3	341,0	365,4	558,0
7	0,5	0,987	89,9	33,7	68,8	131,4	195,4	335,9
8	0,7	0,978	100,8	29,8	60,4	116,2	274,7	396,6
9	0,9	0,969	123,2	24,3	49,6	94,8	271,7	370,3
10	1,1	0,960	135,1	22,2	45,3	90,8	249,3	324,7
11	1,2	0,955	150,6	19,9	40,6	77,6	248,4	324,2
Temperatur 80°								
12	0,25	0,999	31,1	96,0	138,3	196,0	313,6	485,5
13	0,5	0,987	68,6	43,8	63,1	87,6	206,5	325,6
14	0,7	0,978	90,9	33,0	47,5	66,0	200,4	329,3
15	0,9	0,969	110,4	27,2	38,4	54,4	207,8	312,1
16	1,1	0,960	130,2	23,0	33,1	46,0	200,6	328,6
17	1,2	0,955	144,9	20,7	29,8	41,4	196,8	287,7

Tabelle 15 b

PLOT

Nr	H ₆	H ₇	$\frac{H_7}{\bar{u}}$	H ₇ · $\bar{u}$	t _{ne}	Δ p _{ne}	t _{ne} Δ p _{ne}
	cm	cm	$\frac{\bar{u}}{\text{sec}}$	dyn/cm ⁻²	sec	at	at.sec
Temperatur 20°C							
1	11,04	9,338	0,114	768,0	80,0	0,130	10,36
2	11,69	8,410	0,077	921,6	54,0	0,158	8,52
3	12,66	9,242	0,067	1266,1	47,36	0,214	10,14
4	13,23	8,886	0,053	1471,0	37,66	0,249	9,37
5	14,70	10,354	0,057	1868,9	40,25	0,316	12,72
Temperatur 50°C							
6	8,22	5,375	0,157	184,0	50,05	0,040	2,00
7	15,38	8,932	0,099	803,5	31,79	0,153	4,85
8	10,94	7,578	0,075	795,0	24,00	0,172	3,97
9	11,05	8,100	0,066	998,3	21,05	0,216	4,54
10	12,05	9,240	0,068	1248,4	21,87	0,270	5,90
11	12,08	9,519	0,063	1428,6	20,21	0,310	6,26
Temperatur 80°C							
12	9,57	6,180	0,199	192,1	52,37	0,052	2,73
13	14,54	9,216	0,135	675,1	28,65	0,172	4,92
14	15,50	9,111	0,100	828,3	21,31	0,225	4,80
15	14,45	9,614	0,087	1061,0	18,55	0,289	5,36
16	14,97	9,130	0,070	1188,7	14,93	0,324	4,84
17	15,25	10,430	0,072	1511,3	15,33	0,412	6,30

Tabelle 16a
COT

Nr.	Δp	j'	$\bar{u}$	t_0	t_R		N	
					n-C ₆	n-C ₇	n-C ₆	n-C ₇
	at		cm/sec	sec	sec	sec		
Temperatur 20°C								
1	0,2	0,998	55,68	53,9	93,9	175,1	696,7	1979
2	0,3	0,995	77,40	38,8	67,5	126,1	490,7	1404,5
3	0,4	0,991	103,09	29,1	50,3	94,6	382,2	1140,5
4	0,5	0,987	122,0	24,6	42,8	80,0	394,2	1007
5	0,6	0,983	147,5	20,7	36,0	66,1	321,3	964,5
6	0,9	0,970	186,6	16,1	28,0	52,3	225,5	761,7
Temperatur 50°C								
7	0,2	0,998	51,23	58,6	77,9	109,6	463,3	1242
8	0,3	0,995	73,75	40,2	53,4	75,1	389,9	1052,5
9	0,5	0,987	111,6	26,9	35,8	50,3	256,0	731,9
10	0,6	0,983	132,3	22,7	30,2	42,4	224,2	643,9
11	0,7	0,978	148,8	20,2	26,7	37,6	221,2	607,9
12	0,8	0,974	161,8	18,6	24,7	34,8	240,7	600,6
Temperatur 80°C								
13	0,2	0,998	48,97	61,3	69,9	80,9	266,3	650,3
14	0,3	0,995	68,31	43,9	50,0	57,9	190,7	543,3
15	0,4	0,991	87,26	34,4	39,4	45,4	174,3	480,9
16	0,5	0,987	105,9	28,6	32,6	37,7	132,6	403,9
17	0,6	0,983	123,2	24,4	27,8	32,2	149,4	365,8
18	0,9	0,970	155,3	19,3	22,0	25,5	107,6	287,6

Tabelle 16 b

COT

Nr	H ₆	H ₇	$\frac{H_7}{\bar{u}}$	H ₇ · $\bar{u}$	t _{ne}	Δp _{ne}	t _{ne} · Δp _{ne}
	cm	cm	sec	dyn.cm ⁻²	sec	at	at.sec
Temperatur 20°C							
1	4,31	1,516	0,0275	84,36	7,115	0,0092	0,0651
2	6,12	2,137	0,0276	165,4	7,205	0,0179	0,128
3	7,85	2,631	0,0255	271,2	6,657	0,0293	0,195
4	7,61	2,979	0,0244	363,4	6,370	0,0393	0,250
5	9,21	3,460	0,0236	512,0	6,150	0,0553	0,340
6	10,90	3,939	0,0211	734,9	5,509	0,0794	0,438
Temperatur 50°C							
7	6,48	2,417	0,0472	123,8	7,948	0,0167	0,132
8	7,70	2,850	0,0385	208,2	6,508	0,0283	0,184
9	11,72	4,100	0,0368	457,6	6,184	0,0615	0,380
10	13,42	4,662	0,0352	617,0	5,927	0,0828	0,504
11	13,57	4,94	0,0332	734,3	5,590	0,0986	0,550
12	12,48	5,00	0,0309	809,0	5,200	0,109	0,565
Temperatur 80°							
13	11,27	4,61	0,0941	227,8	13,76	0,0376	0,517
14	15,74	5,52	0,0810	377,4	11,83	0,0628	0,742
15	17,24	6,24	0,0715	544,5	10,45	0,0905	0,946
16	22,63	7,44	0,0702	787,3	10,25	0,131	1,346
17	20,09	8,20	0,0666	1010,9	9,740	0,168	1,640
18	27,93	10,44	0,0672	1622,0	9,725	0,270	2,649

Tabelle 17 a

$\text{COT}_{0,25}$

Nr.	Δp	j'	$\bar{u}$	t_o	t_R		N	
					$n-C_6$	$n-C_7$	$n-C_6$	$n-C_7$
at		cm/sec		sec	sec	sec		
Temperatur 20°								
1	0,67	0,980	23,09	130	469	1140	10500	20479
2	0,90	0,969	28,87	73,9	266	650	4950	12515
3	1,11	0,960	35,87	83,6	301	738	5220	11973
4	1,46	0,945	46,51	64,5	232	568	3580	7829
5	1,76	0,933	55,93	53,6	192	472	3120	6398
6	2,05	0,921	64,43	46,6	169	393	2800	5529
Temperatur 50°								
7	0,67	0,980	19,54	154	323	600	5280	14003
8	0,90	0,969	26,97	110	231	429	5080	12986
9	1,11	0,960	33,88	89,5	188	349	3780	9743
10	1,46	0,945	43,71	68,8	144	268	3320	7164
11	1,76	0,933	52,36	57,2	121	223	2570	5554
12	2,05	0,921	61,20	49,0	103	191	1990	4349
Temperatur 80°								
13	0,67	0,980	18,57	161,6	234	331	1800	4587
14	0,90	0,969	25,58	117,3	170	240	2040	4422
15	1,11	0,960	31,55	95,1	138	195	1750	3983
16	1,46	0,945	41,32	72,6	106	148	1850	4021
17	1,76	0,933	49,41	60,7	88,4	124	1410	3044
18	2,05	0,921	57,21	52,4	76,1	108	1290	2717

Tabelle 17 b

$\text{CO}^T_{0,25}$

Nr.	H_6	H_7	$\frac{H_7}{\bar{u}}$	$H_7 \cdot \bar{u}$	t_{ne}	Δp_{ne}	$t_{ne} \cdot \Delta p_{ne}$
	cm	cm	sec	dyn.cm ⁻²	sec	at	at · sec
Temperatur 20°C							
1	0,285	0,147	0,0063	3,38	4,49	0,0027	0,0121
2	0,608	0,240	0,0083	6,92	5,92	0,0055	0,0325
3	0,577	0,251	0,0070	8,99	4,99	0,0072	0,0359
4	0,837	0,383	0,0082	17,82	5,85	0,0142	0,0830
5	0,962	0,469	0,0084	26,23	5,99	0,0209	0,125
6	1,076	0,543	0,0084	34,96	5,99	0,0278	0,166
Temperatur 50°C							
7	0,570	0,214	0,0109	4,23	3,93	0,0042	0,0165
8	0,591	0,231	0,0086	6,23	3,10	0,0061	0,0189
9	0,792	0,308	0,0091	10,43	3,28	0,0102	0,0334
10	0,903	0,419	0,0096	18,31	3,46	0,0180	0,0623
11	1,166	0,540	0,0103	28,29	3,71	0,0278	0,103
12	1,510	0,690	0,0112	48,22	4,036	0,0414	0,167
Temperatur 80°C							
13	1,660	0,654	0,0352	12,15	7,96	0,0151	0,120
14	1,472	0,678	0,0265	17,35	5,99	0,0216	0,219
15	1,657	0,753	0,0239	23,76	5,40	0,0295	0,159
16	1,625	0,846	0,0205	34,96	4,63	0,0434	0,201
17	2,117	0,986	0,0200	48,69	4,521	0,0648	0,293
18	2,320	1,104	0,0193	63,17	4,363	0,077	0,336

Tabelle 18 a

Temperatur 20°C

Kolonnendaten und Performance Indices

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Typ	$H_{\min}$ n-C ₇ cm	$\bar{u}_{\min}$ cm/sec	k' n-C ₇	k' n-C ₆	$\Delta p_{\min}$ at	L_{ne} cm	t_{ne} sec	PI poise	
CP	0,11	8,0	2,9	9,1	0,72	8,55	32,2	140	
PLB	0,59	20,2	6,78	2,15	1,5	45,8	17,7	2280	
B	1,04	6,68	8,40	2,70	0,25	80,8	119	4780	
PC	0,306	11,44	5,20	1,63	1,0	26,5	11,8	133	
PLOT	8,41	109,4	8,20	2,57	0,7	655	59,0	3360	
COT _{0,5}	1,32	33,3	2,25	0,74	0,16	103	10,0	21,7	
COT _{0,25}	0,147	23,1	7,8	2,60	0,67	11,7	4,35	0,0116	

Tabelle 18 b

Kolonnendaten und Performance Parameter

Typ	$\left(\frac{H}{u}\right)_{\text{opt}}$ n-C ₇ sec	H_{opt} n-C ₇ cm	$\bar{u}_{\text{opt}}$ cm/sec	Δp_{opt} at	L_{ne} cm	Δp_{ne} at	t_{ne} sec	PP at x sec
CP	0,0105	0,116	11,0	0,98	9,0	0,044	24,5	1,07
PLB	0,0190	0,714	37,6	3,0	55,5	0,776	11,5	8,92
B	0,0785	4,22	53,7	2,5	328	3,96	60,4	239
PC	0,0131	0,429	32,8	3,0	37,0	0,088	6,14	0,541
PLOT	0,053	8,89	166	1,1	690	0,25	37,7	9,37
COT _{0,5}	0,0175	2,63	150	0,51	204	0,040	4,42	0,175
COT _{0,25}	0,0064	0,147	23,1	0,67	11,4	0,0027	4,35	0,0116

$$\eta_{ne} = 77,7$$

$$\eta_{H_2} = 8,8 \times 10^{-5} \text{ poise}$$

$$\eta_{N_2} = 1,76 \times 10^{-4} \text{ poise}$$

Tabelle 19 a

Temperatur 50°C

Kolonnendaten und Performance Indices

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Typ	$\bar{H}_{\min}$ n-C ₇ cm	$\bar{u}_{\min}$ cm/sec	k' n-C ₇	k' n-C ₆	$\Delta p_{\min}$ at	L_{ne} cm	t_{ne} sec	PI poise	
CP	0,159	10,3	7,8	2,9	0,98	14,6	12,5	240	
PLB	1,70	24,4	1,94	0,74	2,0	156	18,8	8630	
B	1,65	6,62	2,60	1,00	0,25	152	82,5	6560	
PC	0,541	17,34	1,63	0,59	2,5	50,0	7,4	18,0	
PIOT	7,58	101	2,51	0,95	0,7	700	27,0	1500	
COT _{0,5}	1,99	33,7	0,87	0,33	0,16	183	10,2	15,4	
COT _{0,25}	0,214	19,5	2,9	1,1	0,67	19,7	3,94	5,82	

Tabelle 19 b

Kolonnendaten und Performance Parameter

Typ	$\left(\frac{H}{u}\right)_{\text{opt}}$ n-C ₇ sec	H_{opt} n-C ₇ cm	$\bar{u}_{\text{opt}}$ cm/sec	Δp_{opt} at	L_{ne} cm	Δp_{ne} at	t_{ne} sec	PP at x sec
CP	0,0155	0,159	10,3	0,98	14,6	0,0712	12,5	0,89
PLB	0,0538	1,83	34,0	3,0	168	2,27	14,6	33,1
B	0,109	6,60	60,6	3,0	607	8,98	36,1	324
PC	0,0279	0,656	23,5	3,5	60,5	0,124	6,6	0,82
PIOT	0,063	9,52	150,6	1,2	880	0,31	20,2	6,26
COT _{0,5}	0,0308	4,62	150,2	0,51	425	0,089	5,3	0,65
COT _{0,25}	0,0086	0,231	27,0	0,90	21,3	0,0061	3,1	0,0189

$$\eta_{ne} = 92,0$$

$$\eta_{H_2} = 9,4 \times 10^{-5} \text{ poise}$$

$$\eta_{N_2} = 1,87 \times 10^{-4} \text{ poise}$$

Tabelle 20 a

Temperatur 80°C

Kolonnendaten und Performance Indices

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Typ	$H_{\min}$ n-C ₇	$\bar{u}_{\min}$	k'_{n-C_7}	k'_{n-C_6}	$\Delta p_{\min}$	L_{ne}	t_{ne}	PI	
	cm	cm/sec			at	cm	sec	poise	
CP	0,293	9,86	3,0	1,3	0,98	32,5	13,2	503	
PLB	4,00	18,8	0,77	0,33	1,5	444	41,8	13280	
B	3,35	6,0	1,02	0,45	0,25	372	125	9180	
PC	0,893	19,9	0,66	0,28	2,0	99,5	8,0	2490	
PLOT	9,11	90,9	0,96	0,42	0,7	102	22,3	681	
COT _{0,5}	3,88	30,2	0,32	0,14	0,16	431	18,8	7,7	
COT _{0,25}	0,654	18,6	1,05	0,45	0,67	72,6	8,0	18	

Tabelle 20 b

Kolonnendaten und Performance Parameter

Typ	$\frac{(H)}{u}$ n-C ₇	H_{opt} n-C ₇	$\bar{u}_{opt}$	Δp_{opt}	L_{ne}	Δp_{ne}	t_{ne}	PP
	sec	cm	cm/sec	at	cm	at	sec	at x sec
CP	0,0297	0,293	9,81	0,98	32,5	0,16	13,2	2,10
PLB	0,149	4,51	30,3	2,5	501	5,14	29,3	151
B	0,270	13,0	48,2	2,5	1443	17,6	60,5	1070
PC	0,0312	1,17	37,4	4,0	130	0,435	5,6	2,43
PLOT	0,070	9,13	130	1,1	1020	0,324	14,9	4,84
COT _{0,5}	0,0692	10,4	150	0,5	1154	0,253	10,1	2,56
COT _{0,25}	0,0193	1,10	57,2	2,1	122	0,085	4,32	0,37

$$N_e = 111$$

$$\eta_{H_2} = 9,9 \times 10^{-5}$$

$$\eta_{N_2} = 2,0 \times 10^{-4}$$

Tabelle 21

Nr.	Stoff	k'	H cm	N_{ne}
1	n-Pentan	0,177	9,61	-
2	n-Hexan	0,424	3,15	106
3	n-Heptan	0,997	1,16	109
4	Methylcyclohexan	1,31	0,91	646
5	2,2,5 Trimethylhexan	1,93	0,70	346
6	n-Oktan	2,33	0,60	1224
7	n-Nonan	5,39	0,38	111

Nr.	L_{ne} cm	ΔP_{ne} at	t_{ne} sec	PP at x sec	PI poise
1	---	---	---	---	38,1
2	334	0,211	4,33	0,915	36,7
3	126	0,080	2,30	0,184	25,5
4	588	0,372	12,30	4,58	23,0
5	242	0,148	6,47	0,96	21,8
6	740	0,610	22,20	10,35	19,3
7	42	0,027	2,45	0,066	13,7

Tabelle 22

Temperatur 20°C			Temperatur 50°C			Temperatur 80°C		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
PP	PI	t _{ne}	PP	PI	t _{ne}	PP	PI	t _{ne}
at. sec	poise	sec	at. sec	poise	sec	at. sec	poise	sec
COT _{0,25}	COT _{0,25}	COT _{0,25}	COT _{0,25}	COT _{0,25}	COT _{0,25}	COT _{0,25}	COT _{0,5}	COT _{0,25}
COT _{0,5}	COT _{0,5}	COT _{0,5}	COT _{0,5}	COT _{0,5}	COT _{0,5}	CP	COT _{0,25}	PC
PC	PC	PC	PC	PC	PC	PC	CP	COT _{0,5}
CP	CP	PLB	CP	CP	CP	COT _{0,5}	PLOT	CP
PLB	PLB	CP	PLOT	PLOT	PLB	PLOT	PC	PLOT
PLOT	PLOT	PLOT	PLB	B	PLOT	PLB	B	PLB
B	B	B	B	PLB	B	B	PLB	B

Tabelle 23

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temp. °C	PP	at.sec	Temp °C	PI	poise	Temp. °C	t _{ne}	sec
20	COT _{0,25}	0,0116	20	COT _{0,25}	0,0116	50	COT _{0,25}	3,1
50	COT _{0,25}	0,0189	50	COT _{0,25}	5,82	80	COT _{0,25}	4,32
20	COT _{0,5}	0,175	80	COT _{0,5}	7,7	20	COT _{0,25}	4,35
80	COT _{0,25}	0,37	20	COT _{0,5}	15,4	20	COT _{0,5}	4,42
20	PC	0,541	80	COT _{0,25}	18,0	50	COT _{0,5}	5,3
50	COT _{0,5}	0,65	50	PC	18,0	80	PC	5,6
50	PC	0,82	20	COT _{0,5}	21,7	20	PC	6,14
50	CP	0,89	20	PC	133	50	PC	6,6
20	CP	1,07	20	CP	140	80	COT _{0,5}	10,1
80	CP	2,10	50	PC	240	20	PLB	11,5
80	PC	2,43	80	CP	503	50	CP	12,5
80	COT _{0,5}	2,56	80	PLOT	681	80	CP	13,5
80	PLOT	4,84	50	PLOT	1500	50	PLB	14,6
50	PLOT	6,26	20	PLB	2280	80	PLOT	14,9
20	PLB	8,92	80	PC	2490	50	PLOT	20,2
20	PLOT	9,37	20	PLOT	3360	20	CP	24,5
50	PLB	33,1	20	B	4780	80	PLB	29,3
80	PLB	151	50	B	6560	50	B	36,1
20	B	239	50	PLB	8630	20	PLOT	37,7
50	B	324	80	B	9180	20	B	60,4
80	B	1070	80	PLB	13280	80	B	60,5

Tabelle 24

1	2	3	4	5
Typ	Temp. °C	Temp. °C	k'_{n-C_7}	Tabelle
CP	80	80	3,0	11
PLB	38,5	38,5	3,07	25
B	45	45	2,98	26
PC	36	36	2,86	27
PL0T	46	46	2,90	28
COT _{0,5}	<10	20	2,25	16
COT _{0,25}	48	50	2,9	17

Tabelle 25 a

PLB

Temperatur 38,5°C

Nr.	Δp	j	$\bar{u}$	t_0	t_R		N	
	at		cm/sec	sec	n-C ₆ sec	n-C ₇ sec	n-C ₆	n-C ₇
1	0,15	0,998	2,65	95,6	200	390	45,8	935
2	0,35	0,993	5,13	39,0	81,5	159	40,2	95,4
3	0,5	0,987	6,83	29,3	61,2	119	45,4	110
4	1,0	0,964	13,1	15,3	32,0	62,5	55,5	155
5	2,0	0,923	23,3	8,00	16,7	32,6	65,0	220
6	2,5	0,907	29,5	6,78	14,2	27,6	75,5	201
7	3,0	0,982	33,3	6,00	12,6	24,4	61,8	199

Tabelle 25 b

PLB

Temperatur 38,5°C

Nr.	H_6	H_7	$\frac{H}{u}$	$H_7 \cdot \bar{u}$	t_{ne}	Δp_{ne}	t_{ne}	Δp_{ne}
	cm	cm	sec	dyn/cm ²	sec	at	at.sec	
1	4,38	2,31	1,08	5,00	60,2	0,158	381	
2	4,96	2,16	0,42	11,1	51,6	0,349	147	
3	4,42	1,83	0,27	12,6	37,6	0,396	94,8	
4	3,60	1,27	0,097	16,5	17,8	0,522	34,1	
5	3,08	0,85	0,036	19,0	8,15	0,596	11,7	
6	2,65	0,94	0,032	27,6	9,68	0,869	11,2	
7	3,23	0,92	0,028	31,8	9,45	0,970	9,74	

Tabelle 26 a
B
Temperatur 45°C

Nr.	Δp	j	$\bar{u}$	t_0	t_R	N		
	at					n-C ₆	n-C ₇	n-C ₇
			cm/sec	sec	sec	sec		
1	0,25	0,996	5,64	35,5	73,0	141	60,5	166
2	0,5	0,986	11,1	18,0	37,0	71,8	49,1	123
3	1,0	0,964	21,4	9,3	19,1	37,0	37,7	83,2
4	1,5	0,943	29,5	6,78	14,0	27,0	30,3	68,4
5	1,8	0,931	34,4	5,8	12,0	23,1	23,0	56,3
6	2,5	0,906	43,9	4,56	9,6	18,2	18,3	45,4
7	3,0	0,892	52,9	3,76	7,7	15,0	15,8	39,3

Tabelle 26 b
B
Temperatur 45°C

Nr.	H_6	H_7	$\frac{H_7}{\bar{u}}$	$H_7 \cdot \bar{u}$	t_{ne}	Δp_{ne}	$t_{ne} \cdot \Delta p_{ne}$
	cm	cm	sec	dyn/cm ²	sec	at	at.sec
1	3,31	1,27	0,225	7,16	77,5	0,147	11,4
2	4,06	1,73	0,155	19,2	53,4	0,393	21,0
3	5,31	2,46	0,116	52,7	39,8	1,08	42,3
4	6,60	2,88	0,0976	84,9	33,6	1,74	58,3
5	8,70	3,42	0,100	118	34,4	2,42	83,1
6	10,9	4,12	0,0938	181	32,3	3,69	119
7	12,7	4,77	0,0902	253	31,1	5,17	161

Tabelle 27 a

PC
Temperatur 36°C

Nr.	Δp at	j'	$\bar{u}$ cm/sec	t_o sec	t_R		N	
					n-C ₆ sec	n-C ₇ sec	n-C ₆	n-C ₇
1	0,5	0,987	7,27	137,5	275	530	1550	2975
2	0,75	0,976	10,8	92,2	184	356	1620	3379
3	1,0	0,964	14,2	70,0	140	270	1690	3331
4	1,5	0,943	20,7	48,3	96,6	186	1600	2925
5	2,5	0,907	33,1	30,2	60,4	117	1105	2318
6	3,0	0,892	39,2	25,5	52,0	98,6	956	1974
7	3,5	0,881	44,7	22,4	44,8	87,0	934	1614
8	4,0	0,871	50,4	19,8	39,6	76,5	607	1394

Tabelle 27b

PC
Temperatur 36°C

Nr.	H_6 cm	H_7 cm	$\frac{H_7}{\bar{u}}$ sec	$H_7 \cdot \bar{u}$ dyn/cm ²	t_{ne} sec	Δp_{ne} at	$t_{ne} \cdot \Delta p_{ne}$ at.sec
1	0,648	0,336	0,463	2,45	14,9	0,014	0,950
2	0,617	0,296	0,274	3,20	8,8	0,018	0,702
3	0,594	0,300	0,212	4,25	6,8	0,024	0,469
4	0,627	0,342	0,165	7,08	5,3	0,040	0,340
5	0,864	0,432	0,131	14,3	4,20	0,081	0,213
6	1,04	0,507	0,129	19,9	4,15	0,113	0,164
7	1,07	0,620	0,139	27,7	4,47	0,157	0,159
8	1,42	0,718	0,143	36,2	4,63	0,205	0,209

Tabelle 28 a

PLOT

Temperatur 46°C

Nr.	Δp at	j'	$\bar{u}$ cm/sec	t_o sec	t_R		N	
					n-C ₆ sec	n-C ₇ sec	n-C ₆	n-C ₇
1	0,2	0,998	34,5	89,2	184	349	384	591
2	0,4	0,991	63,1	47,6	97,9	186	334	456
3	0,6	0,983	93,5	32,1	66,0	125	286	416
4	0,8	0,974	124	24,2	49,5	94,5	306	398
5	1,0	0,964	151	20,0	41,0	78,1	286	359
6	1,2	0,956	175	17,1	35,0	66,8	258	339
7	1,4	0,947	195	15,4	31,6	60,0	255	324

Tabelle 28 b

PLOT

Temperatur 46°C

Nr.	H_6 cm	H_7 cm	$\frac{H_7}{\bar{u}}$ sec	$H_7 \cdot \bar{u}$ dyn/cm ²	t_{ne} sec	Δp_{ne} at	$t_{ne} \cdot \Delta p_{ne}$ at. sec
1	7,81	5,07	0,147	175	50,8	0,033	1,68
2	8,97	6,59	0,104	416	36,0	0,078	2,79
3	10,5	7,23	0,078	675	27,3	0,126	3,40
4	9,03	7,53	0,061	936	21,2	0,175	3,70
5	11,0	8,34	0,056	1258	19,2	0,235	4,52
6	11,6	8,84	0,050	1551	17,3	0,290	5,01
7	11,8	9,27	0,048	1810	16,4	0,338	5,52

Tabelle 29

Die optimalen Kolonnendaten und die Performance Parameter bei einem k' -Wert von ca 3,1.

Typ	$n-C_7$ sec	H_{opt} $n-C_7$ cm	$\bar{u}_{opt}$ cm/sec	Δp_{opt} at	L_{ne} cm	Δp_{ne} at	t_{ne} sec	PP at.sec
CP	0,0297	0,293	9,81	0,98	32,5	0,16	13,3	2,07
PLB	0,028	0,92	33,3	3,0	88,0	0,97	9,45	9,74
B	0,090	4,77	52,9	3,0	426	5,17	31,1	(161)
PC	0,0129	0,507	39,2	3,0	43,0	0,113	4,15	0,164
PLOT	0,050	8,84	175	1,2	800	0,290	17,3	5,01
$COT_{0,5}$	0,0175	2,63	150	0,51	204	0,040	4,42	0,175
$COT_{0,25}$	0,0086	0,231	27	0,9	21,3	0,0061	3,10	0,0189

Tabelle 30

Ordnung der Kolonnen nach dem

Typ	PP at. sec	Typ	t_{ne} sec.	Typ	$(\frac{H}{u})_{opt}$ sec.
$COT_{0,25}$	0,0189	$COT_{0,25}$	3,10	$COT_{0,25}$	0,0086
PC	0,164	PC	4,15	PC	0,0129
$COT_{0,5}$	0,0175	$COT_{0,5}$	4,42	$COT_{0,5}$	0,0175
CP	2,07	PLB	9,45	PLB	0,028
PLOT	5,01	CP	13,3	CP	0,0297
PLB	9,74	PLOT	17,3	PLOT	0,050
B	(161)	B	31,1	B	0,090

VII.2. Abbildungen.

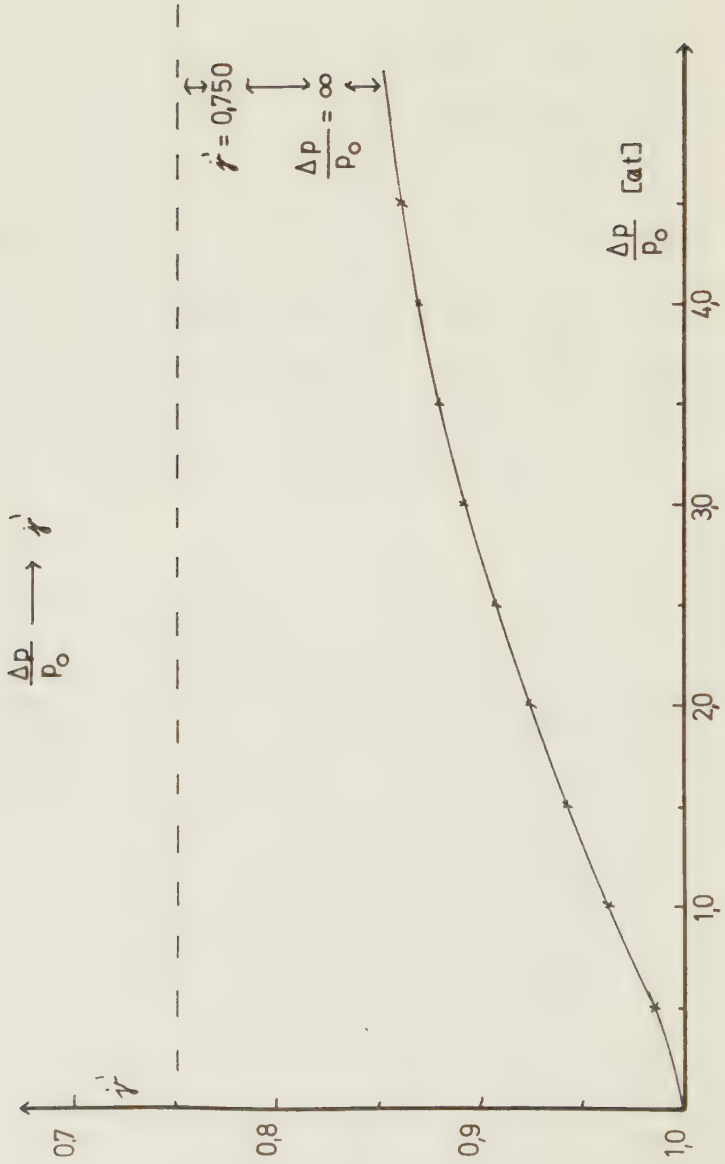
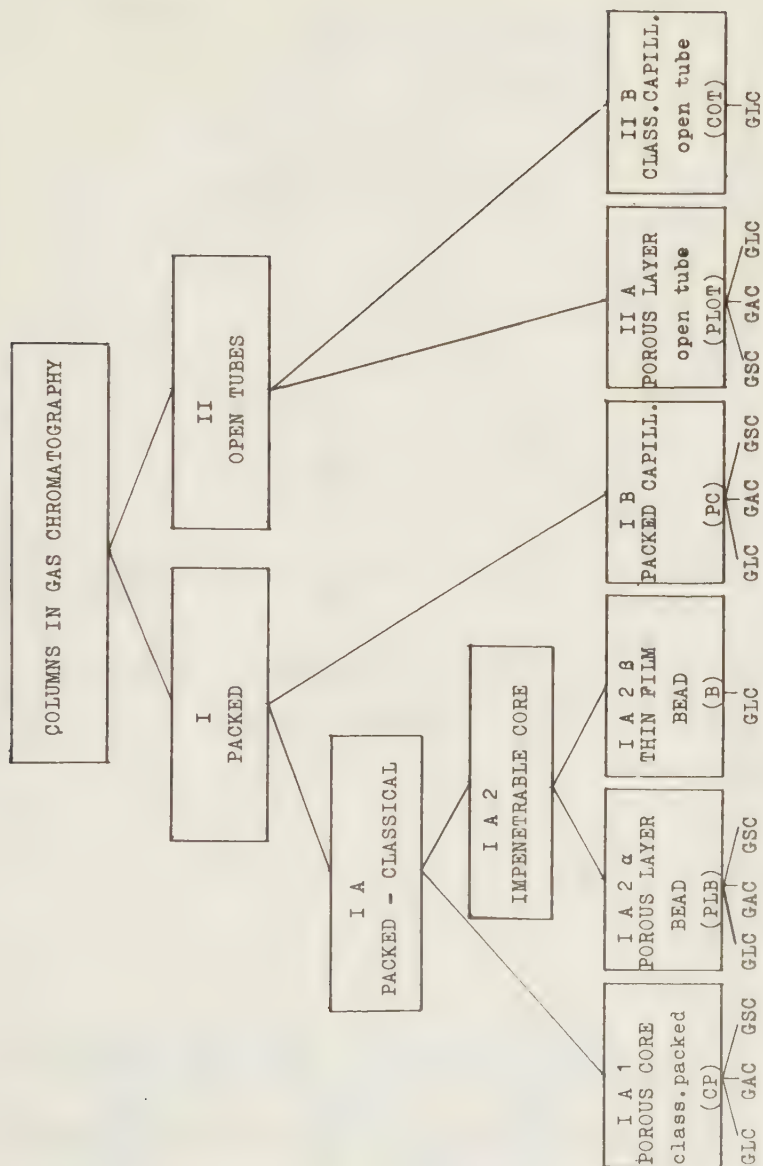
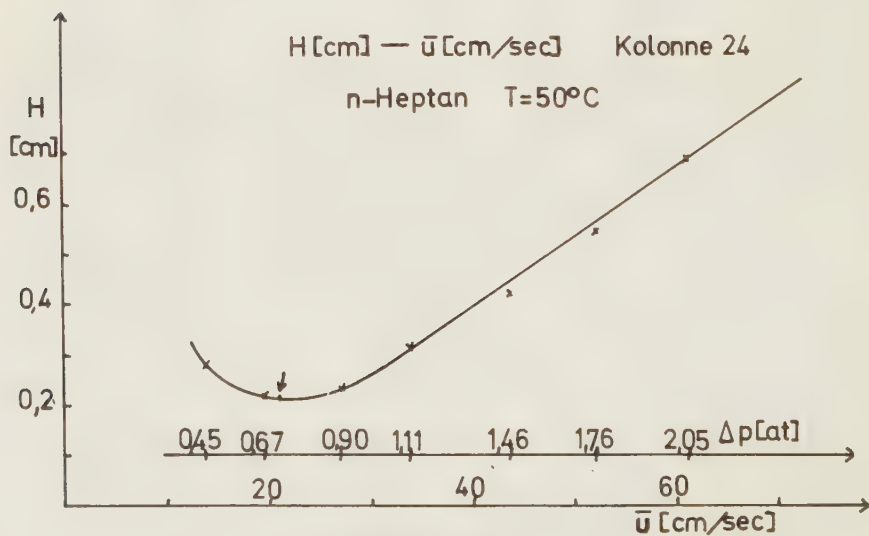
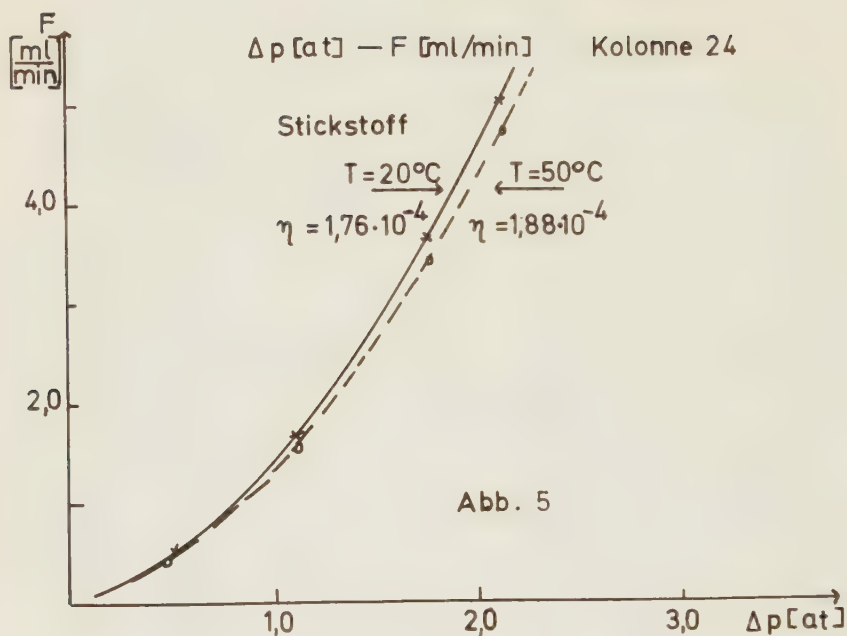


Abb. 2

Abb. 3





Kolonne 24

$$H \cdot \bar{u} \frac{\lambda}{K} = \Delta p_{ne} / N_{ne} \quad \frac{H}{\bar{u}} (1 + k') = t_{ne} / N_{ne}$$

$T = 50^\circ\text{C}$

$n - C_7$

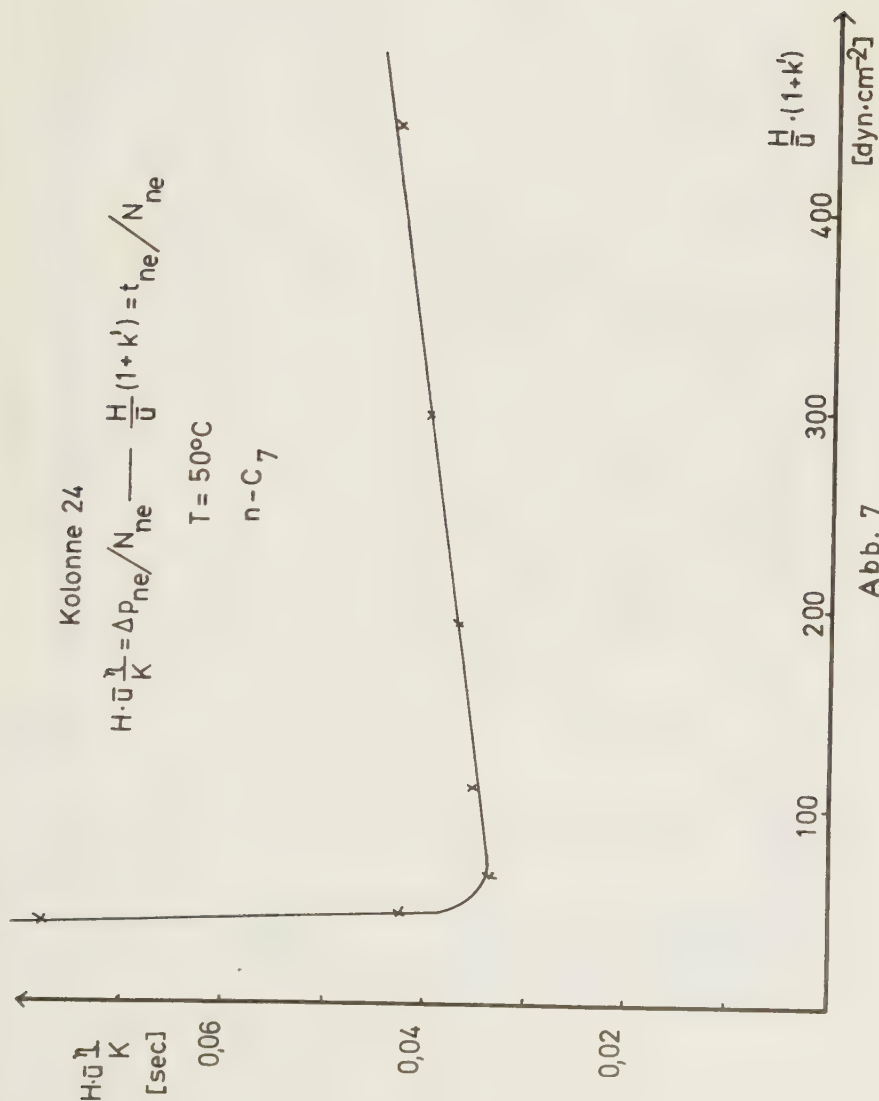


Abb. 7



Berechnete Chromatogramme nach Kolonne 24

— PP optimiert $\Delta p_{ne} \cdot t = 0,0190$

--- $(\Delta p_{ne} \cdot t)_{\text{min}}$ optimiert $\Delta p_{ne} \cdot t = 0,0155$

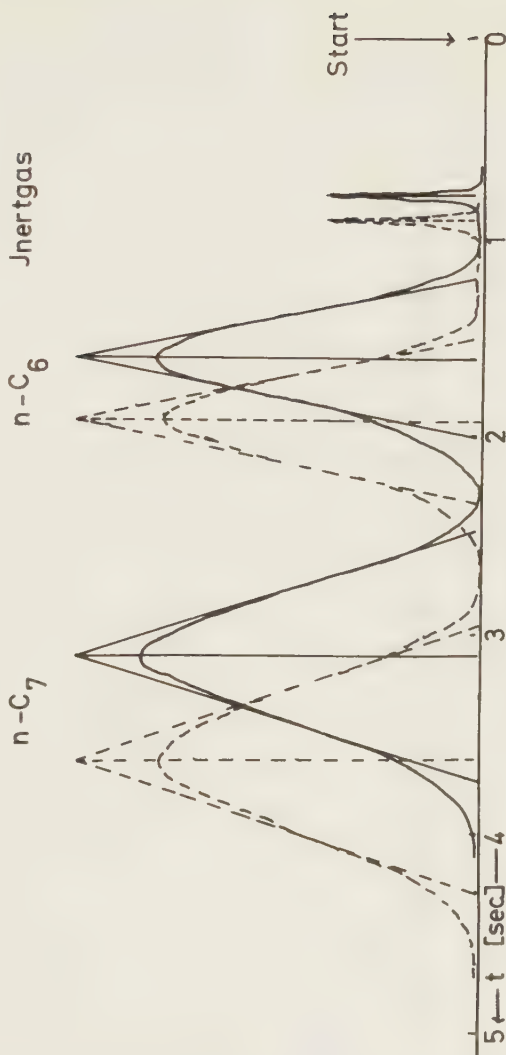


Abb. 9

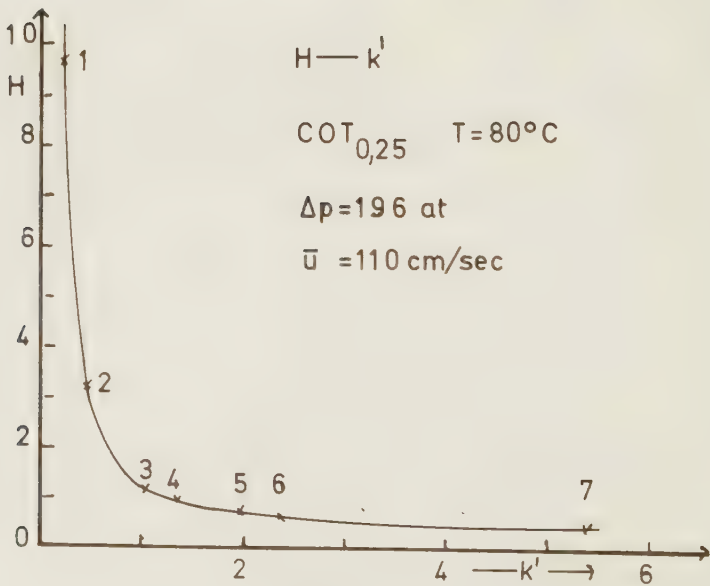
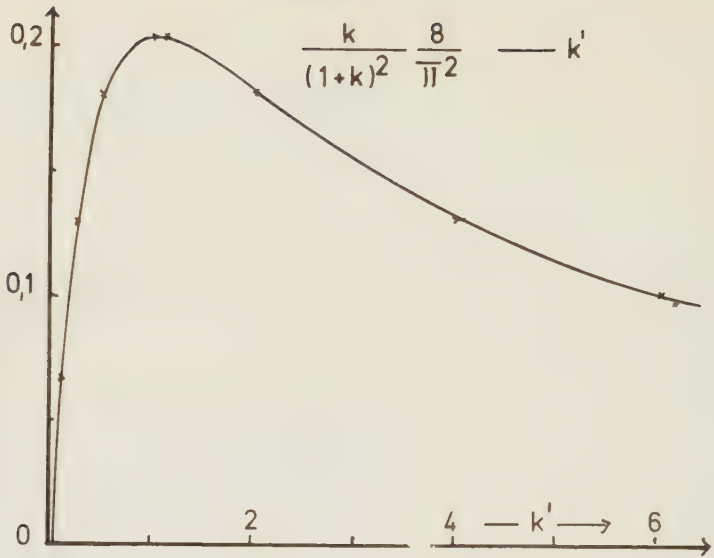


Abb. 11

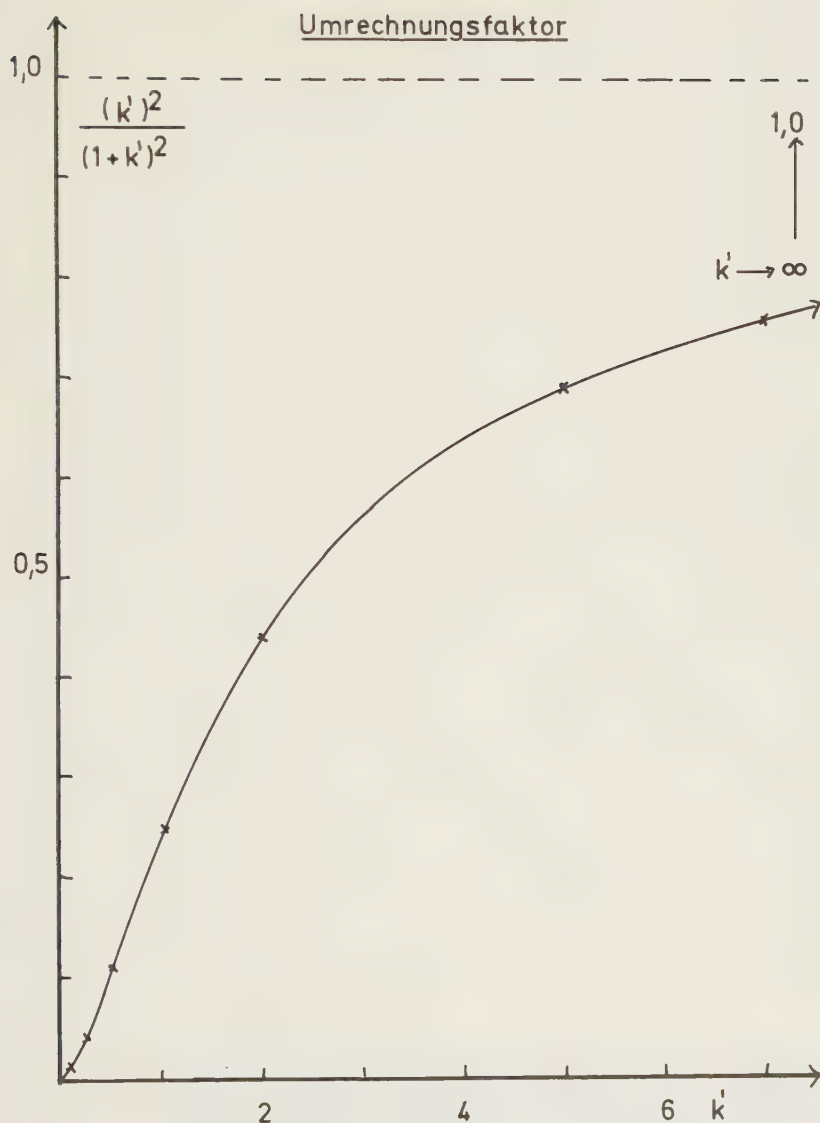


Abb.12

Abb. 13

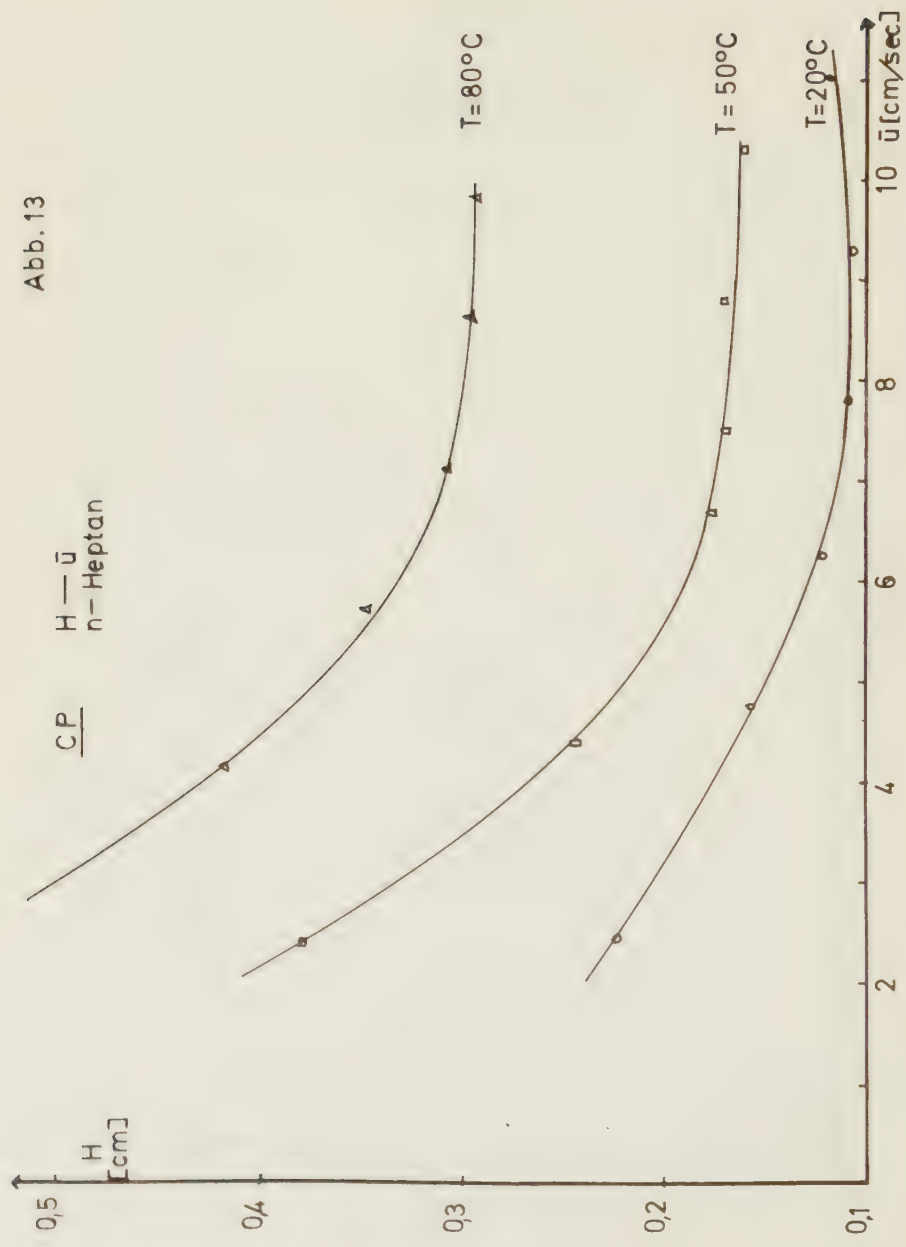
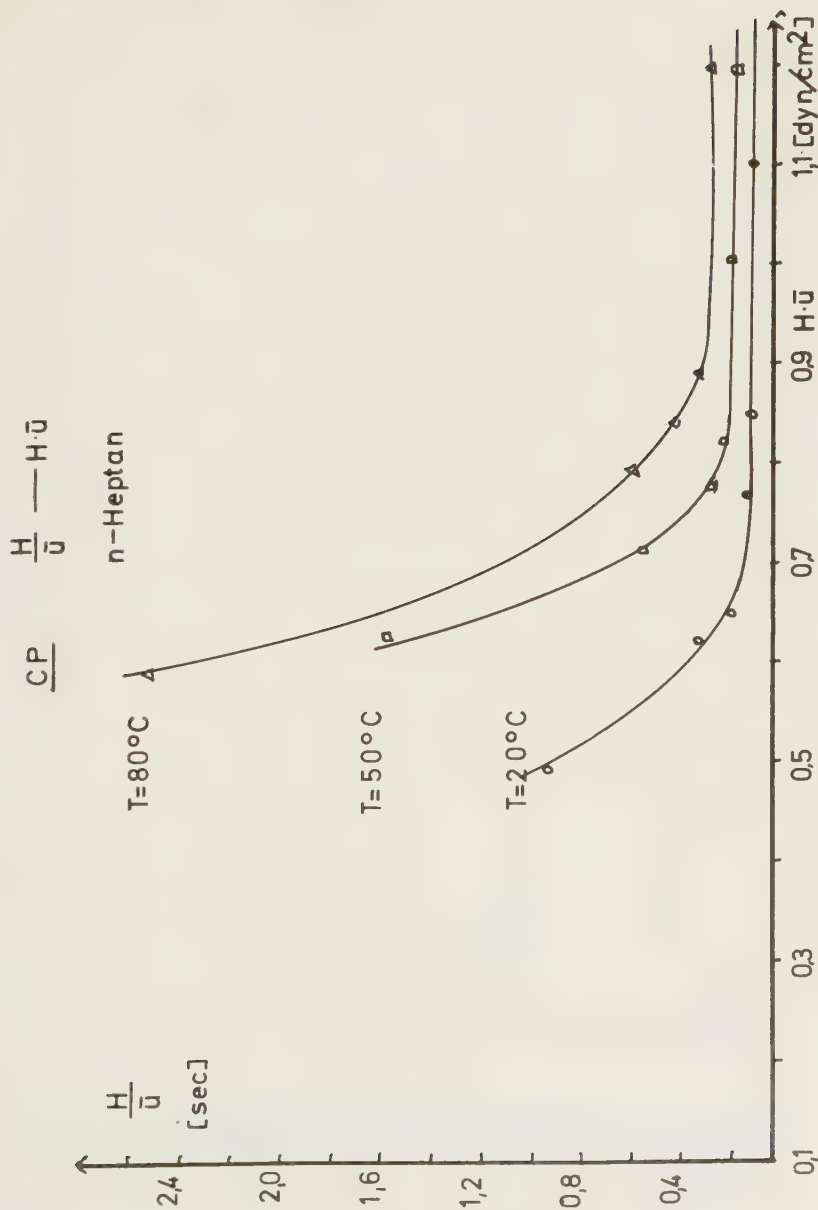


Abb. 14



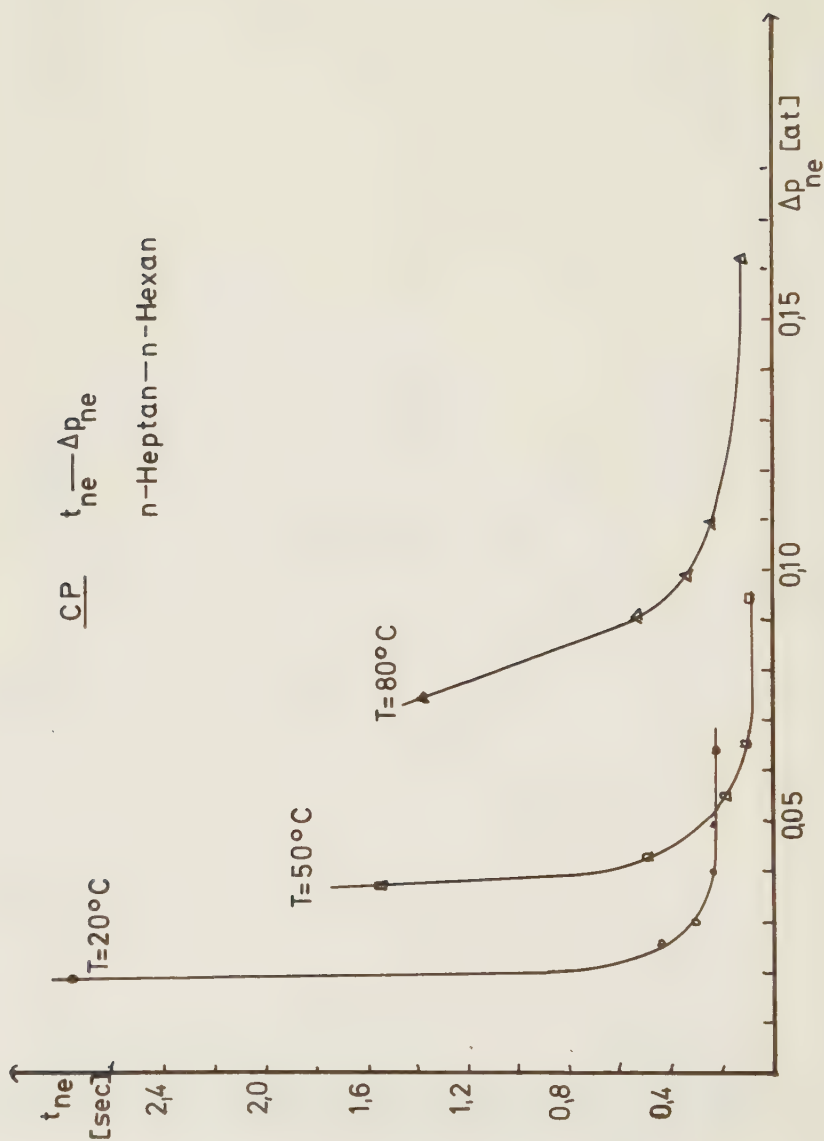


Abb. 15

Abb. 16

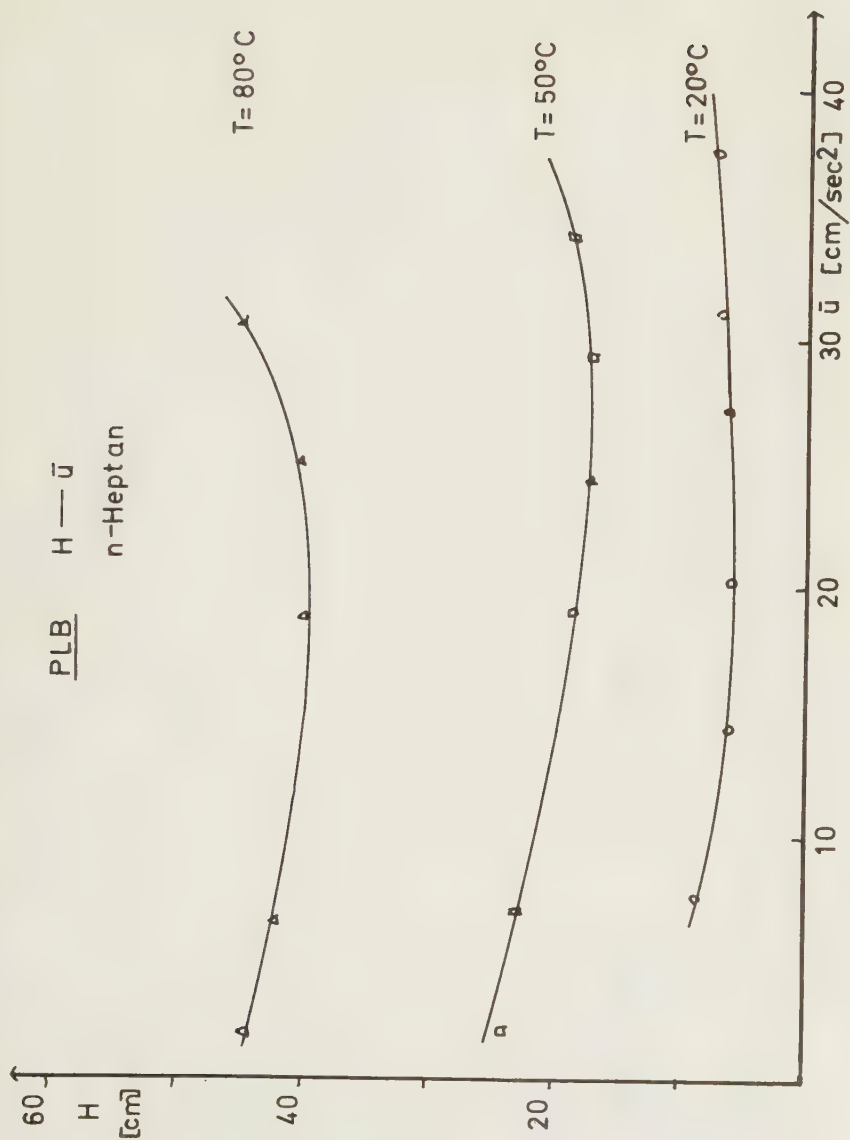


Abb. 17

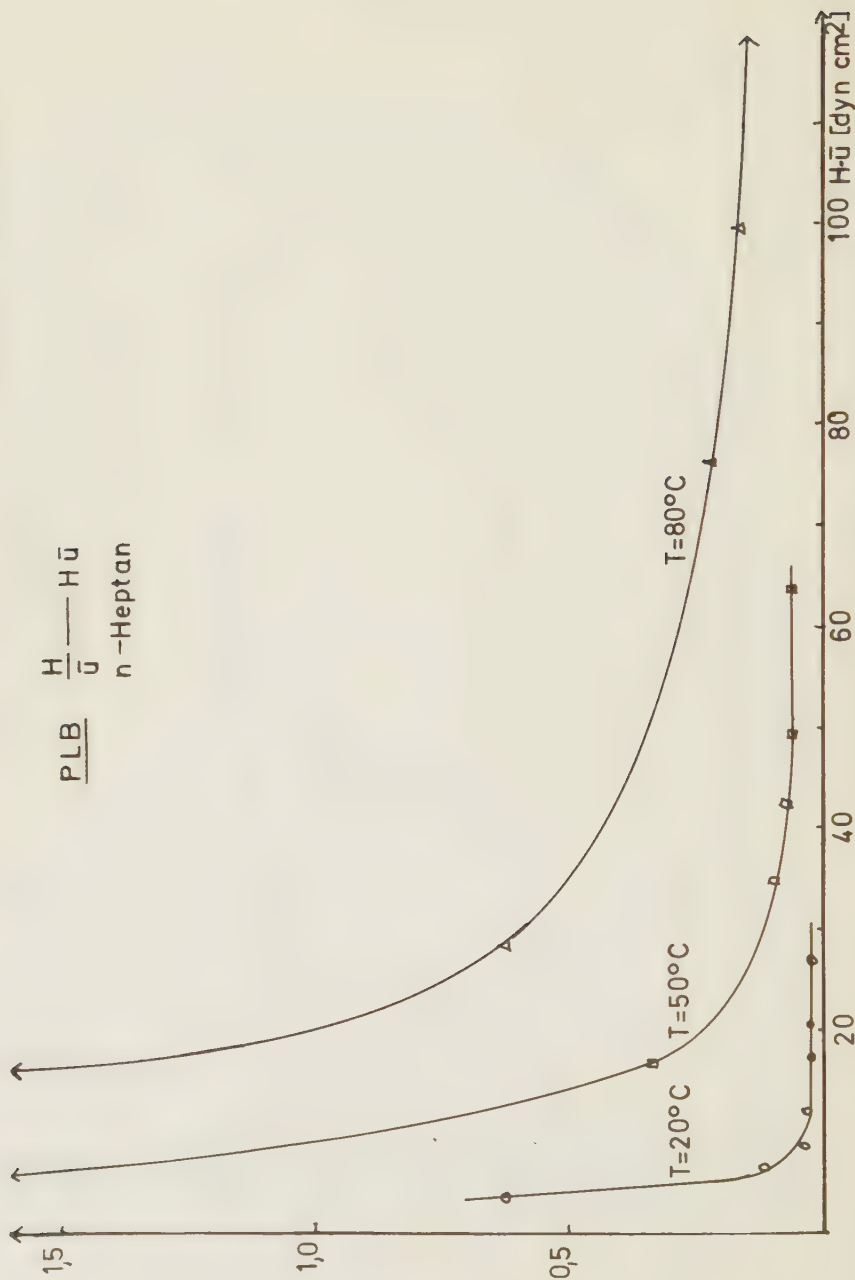


Abb. 18

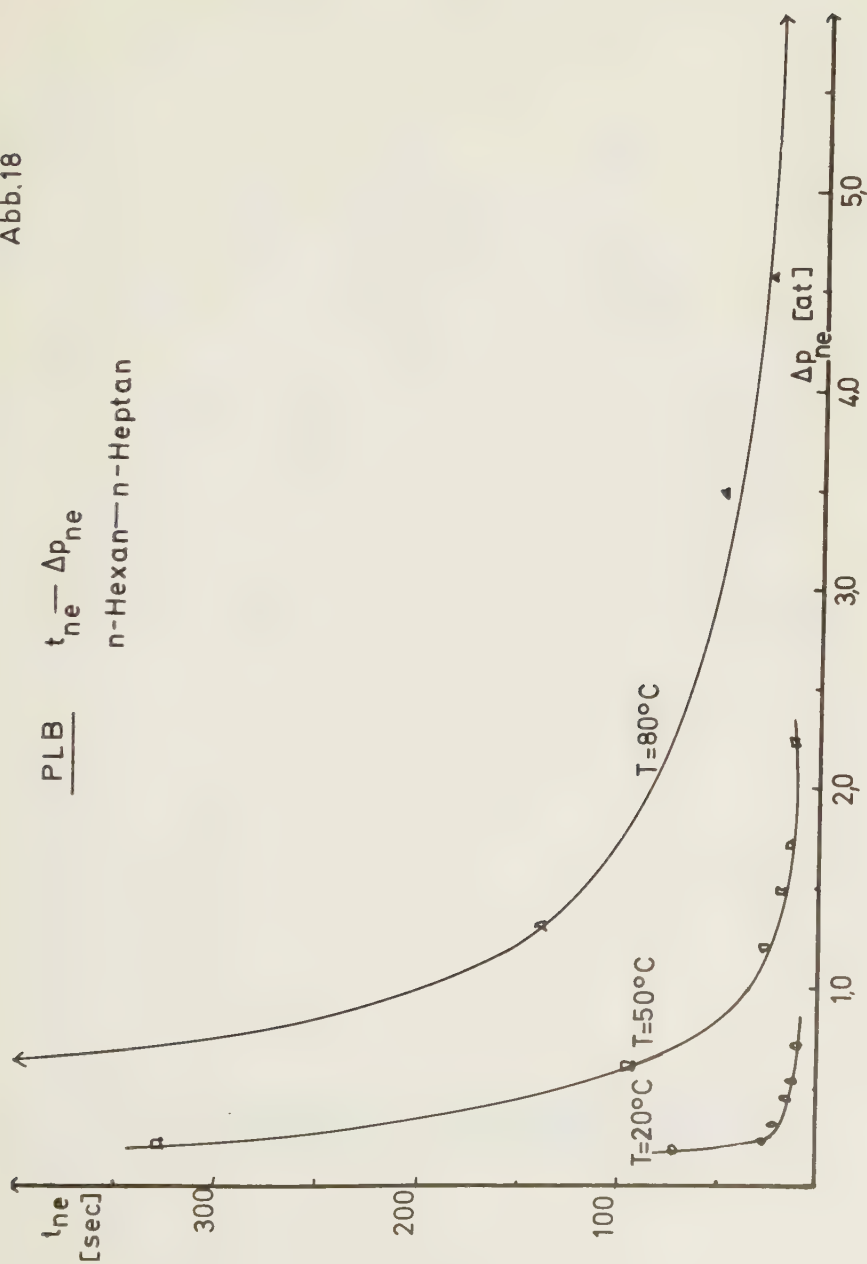


Abb. 19

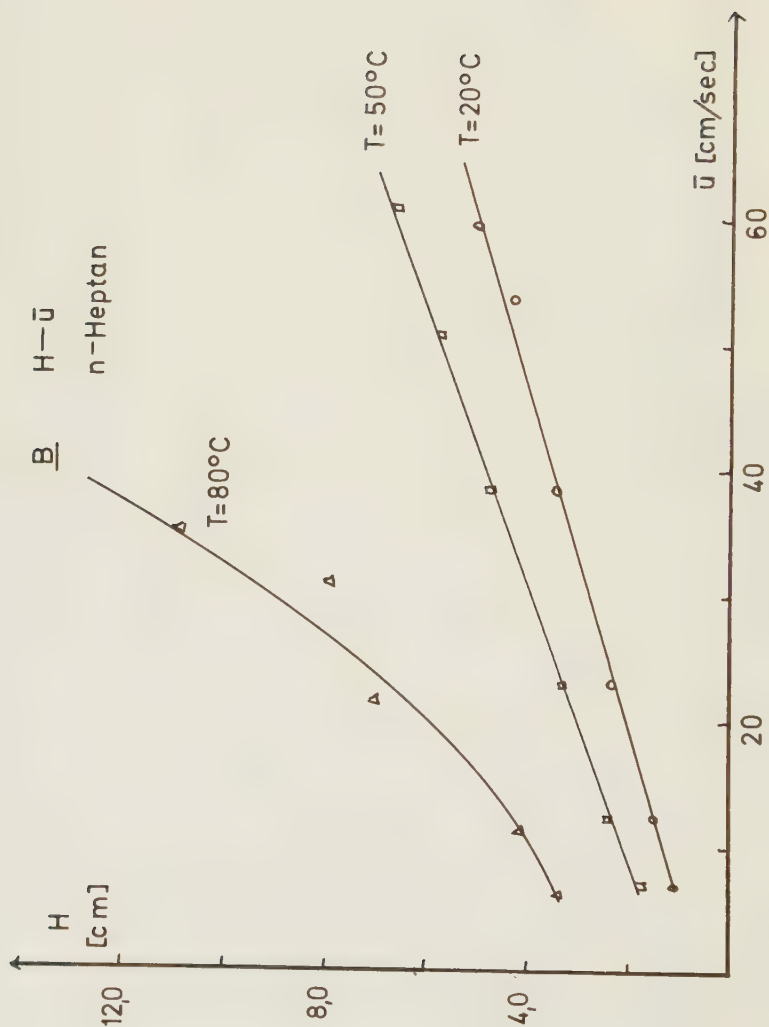


Abb. 20

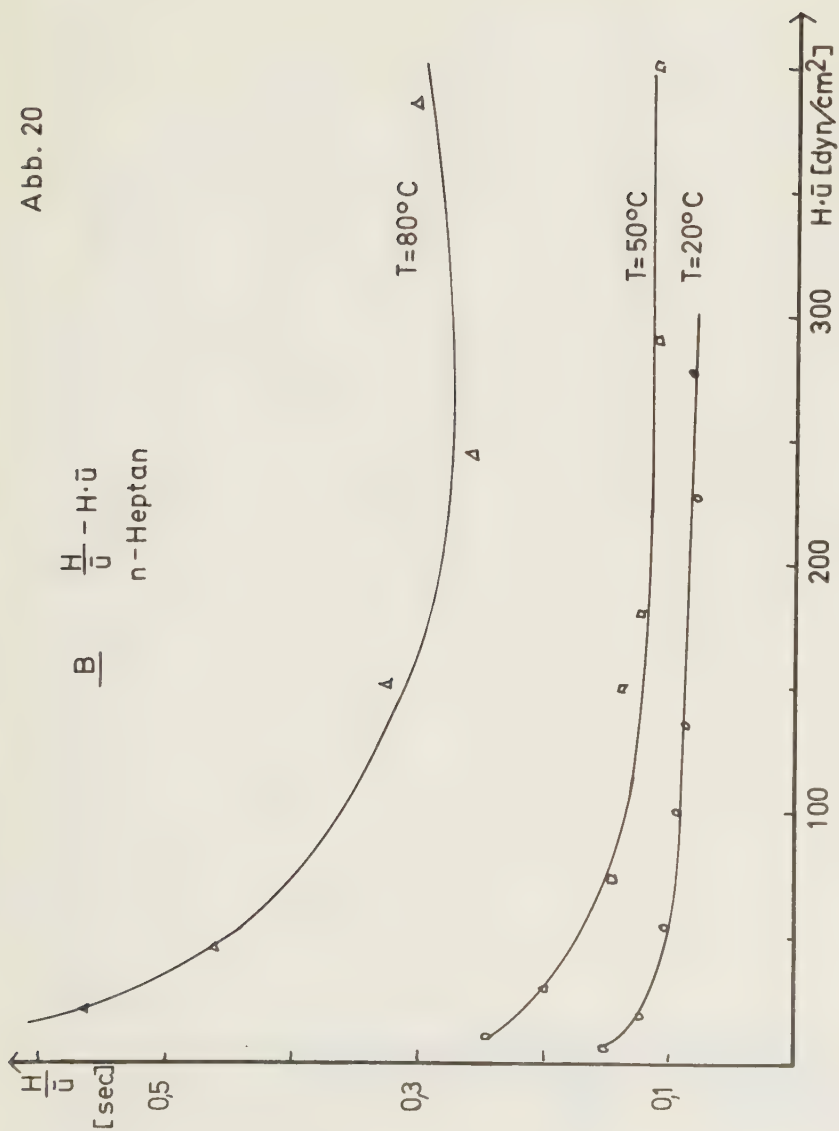


Abb. 21

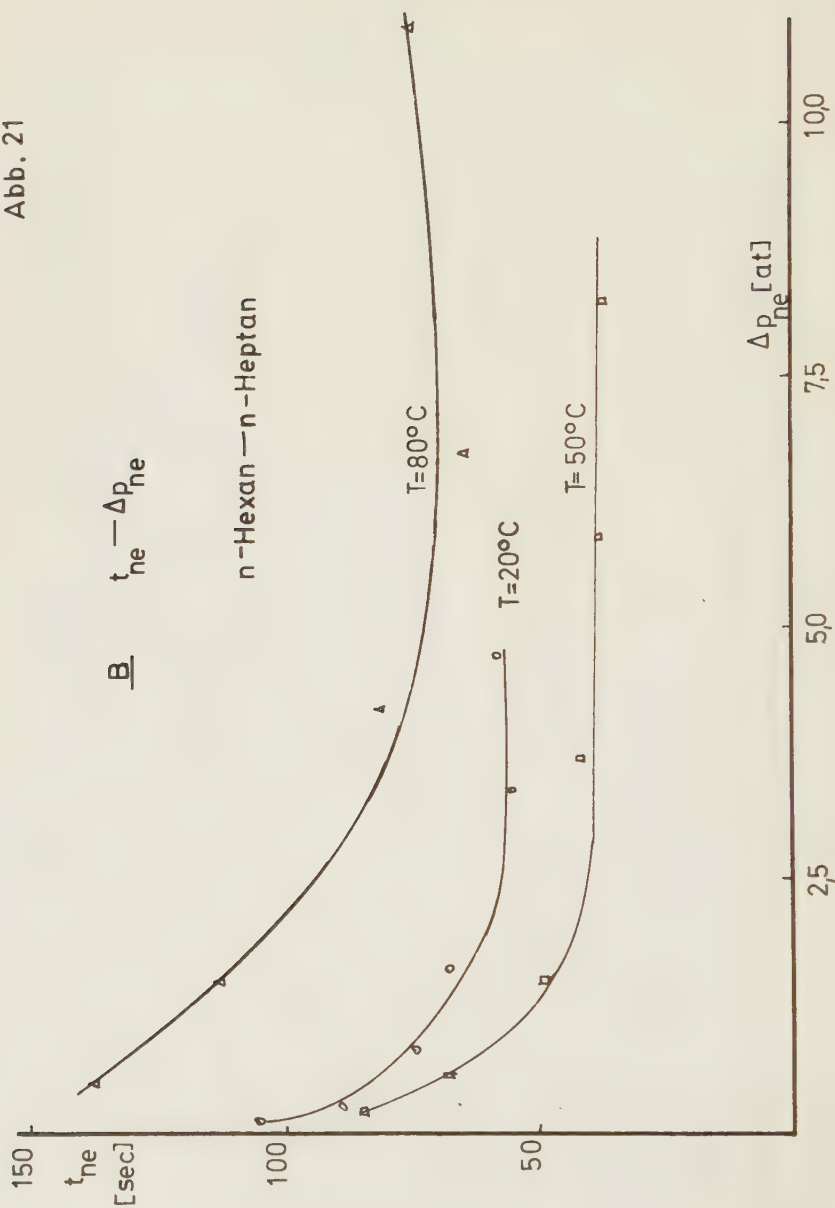


Abb. 22

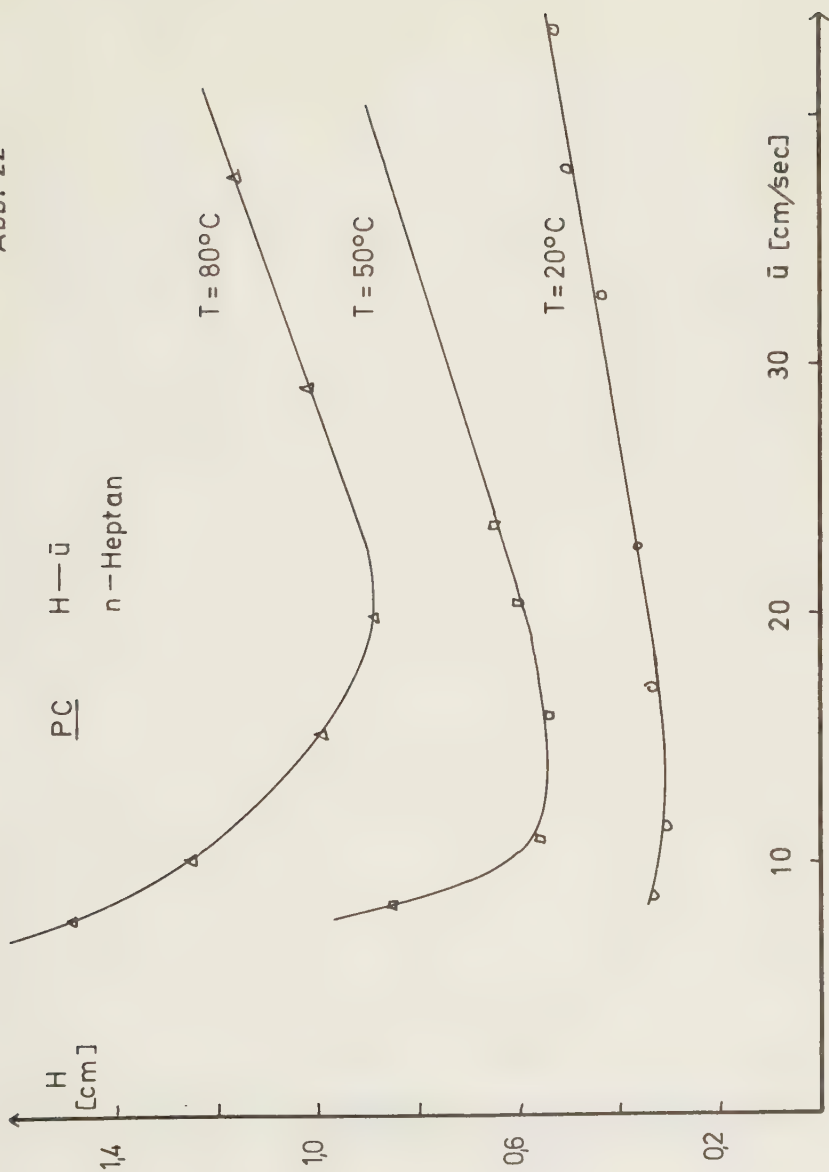
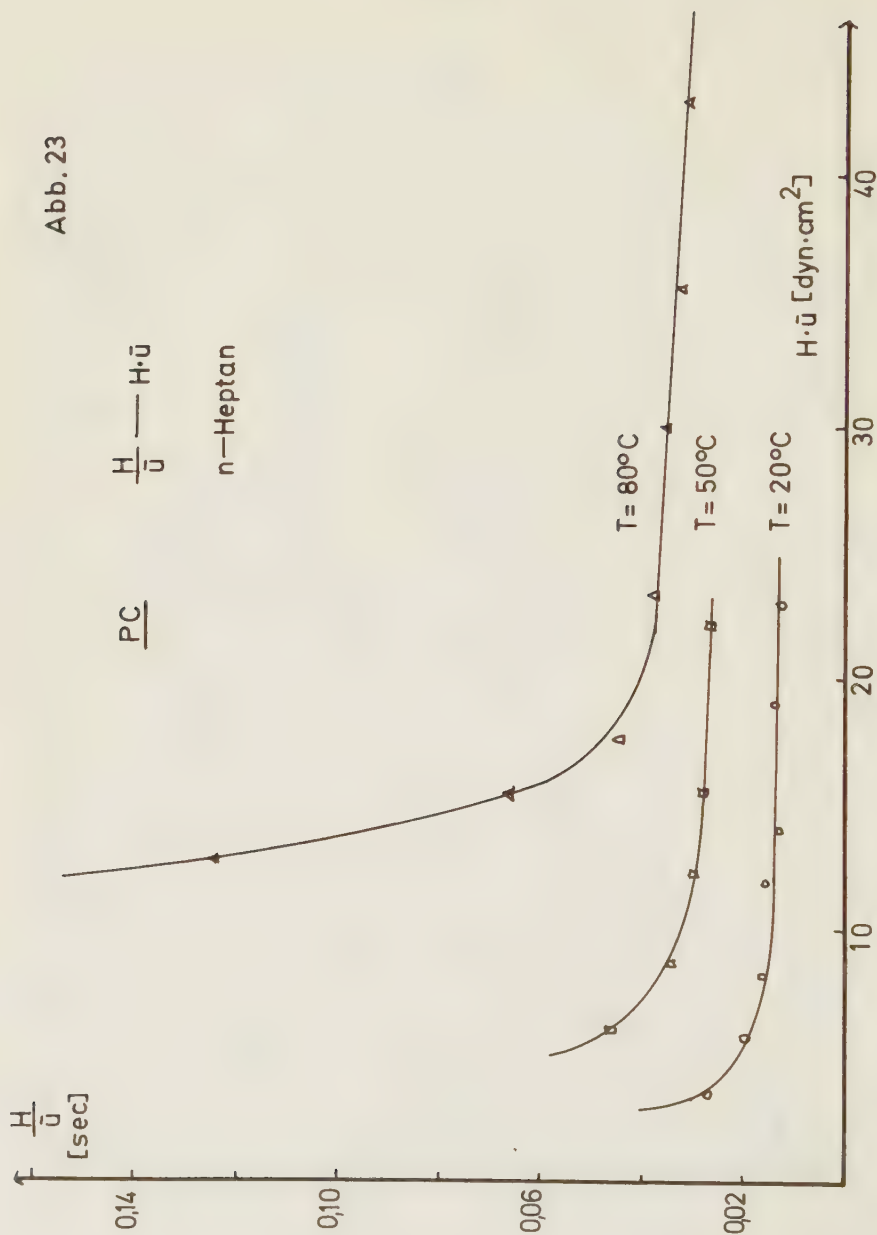


Abb. 23



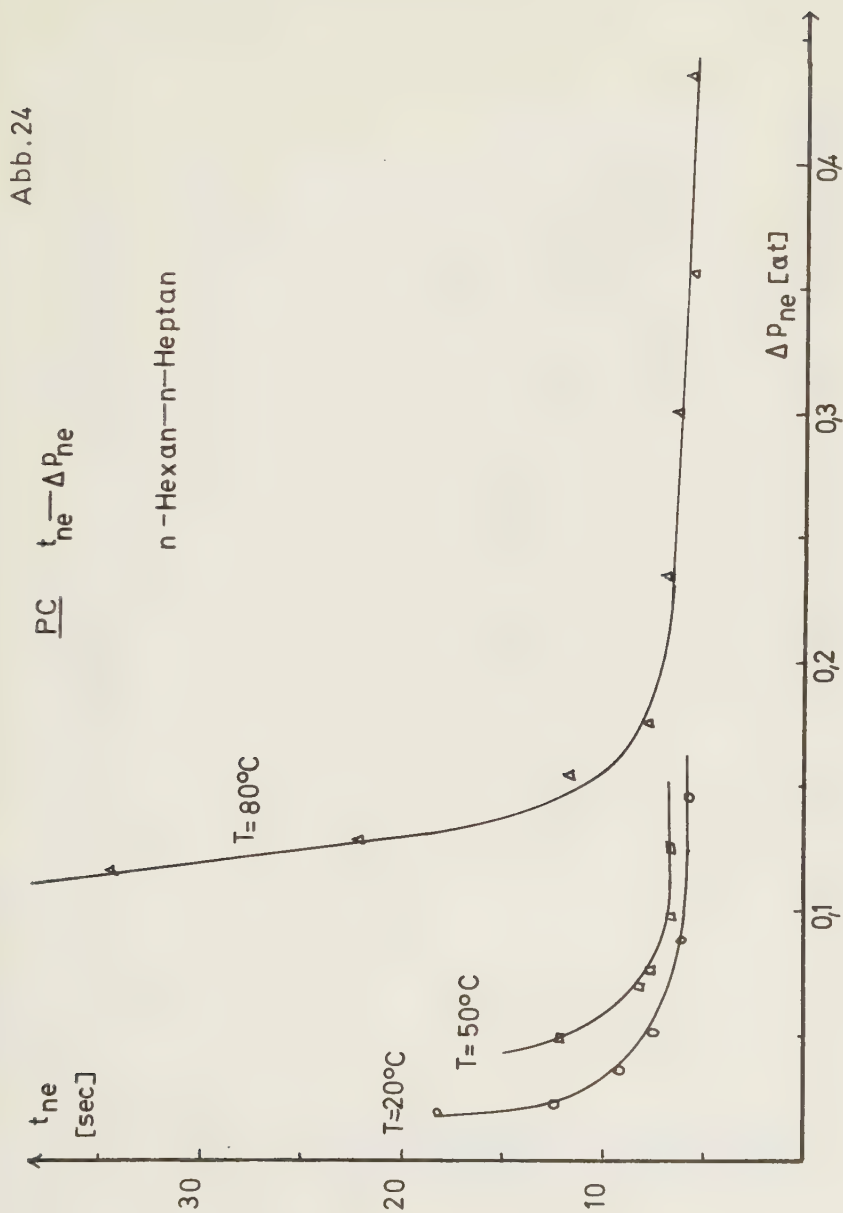


Abb. 25

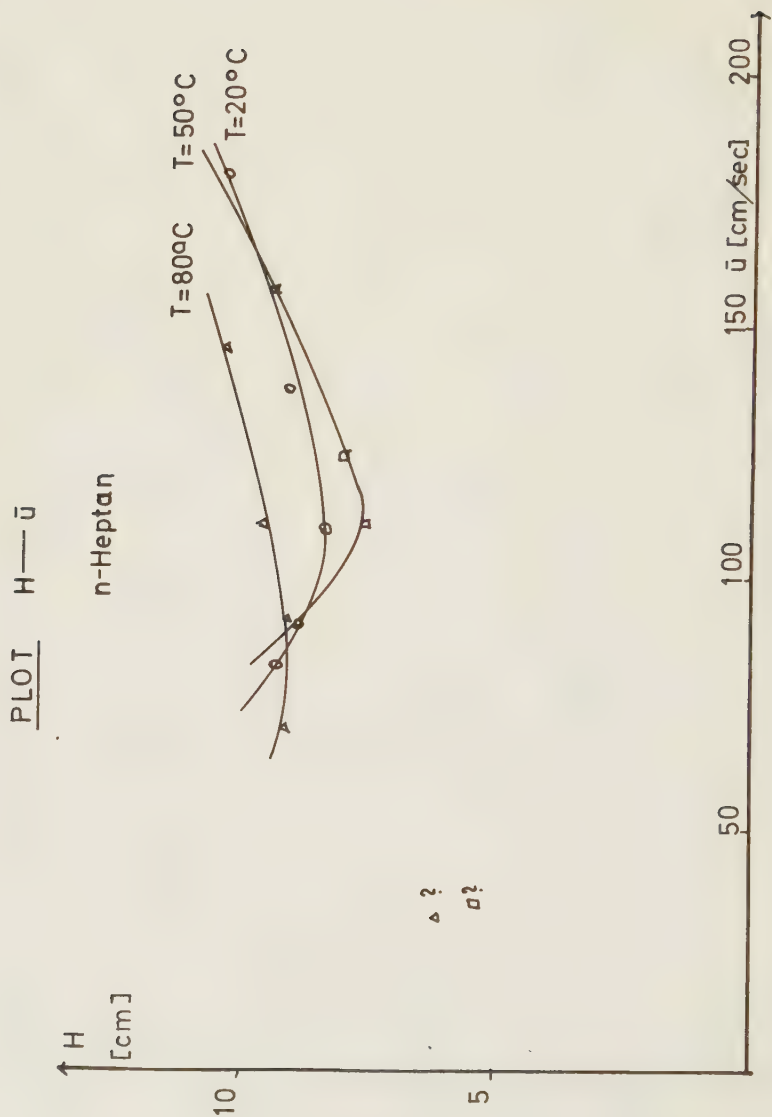


Abb. 26

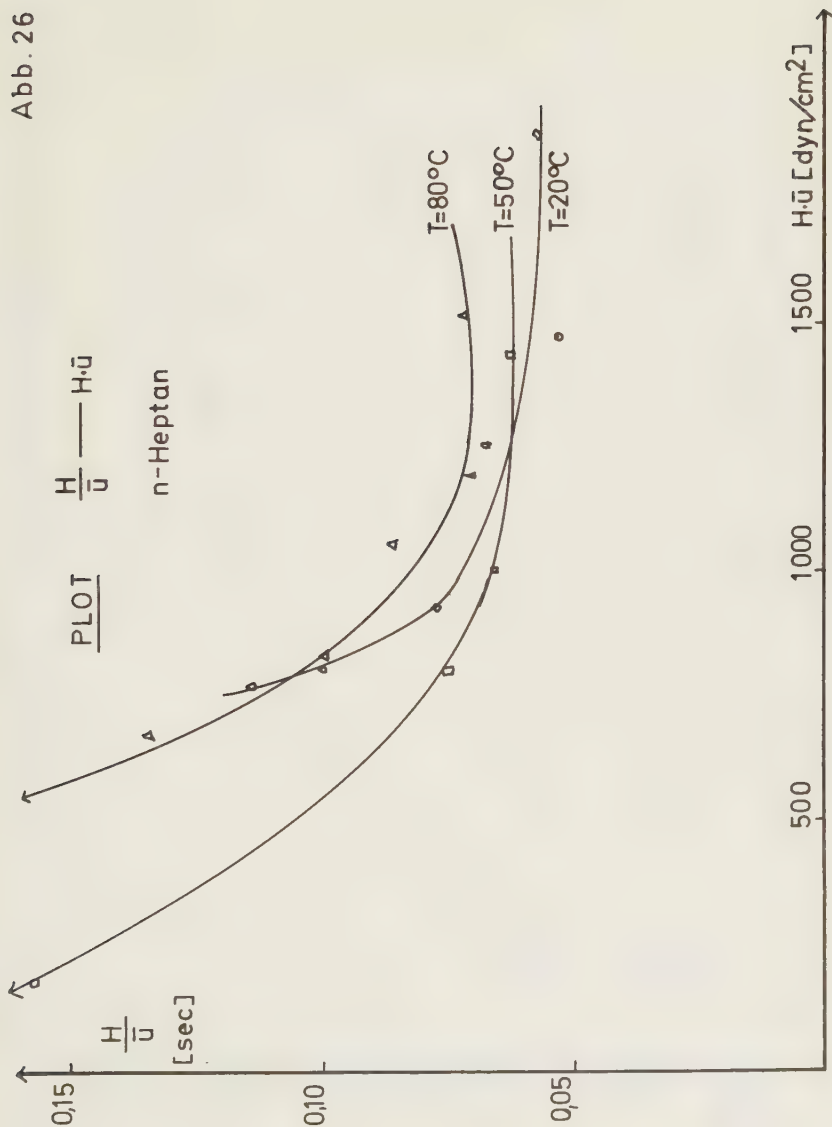


Abb. 27

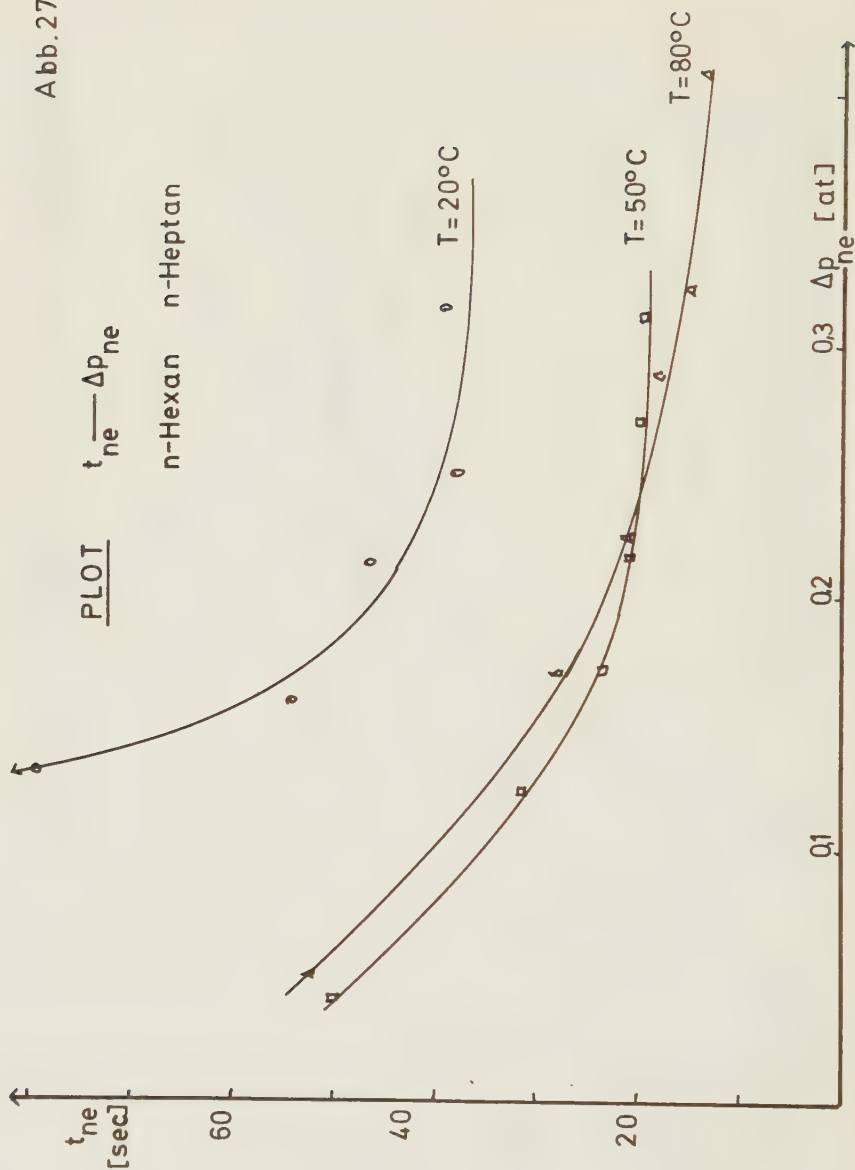


Abb. 28

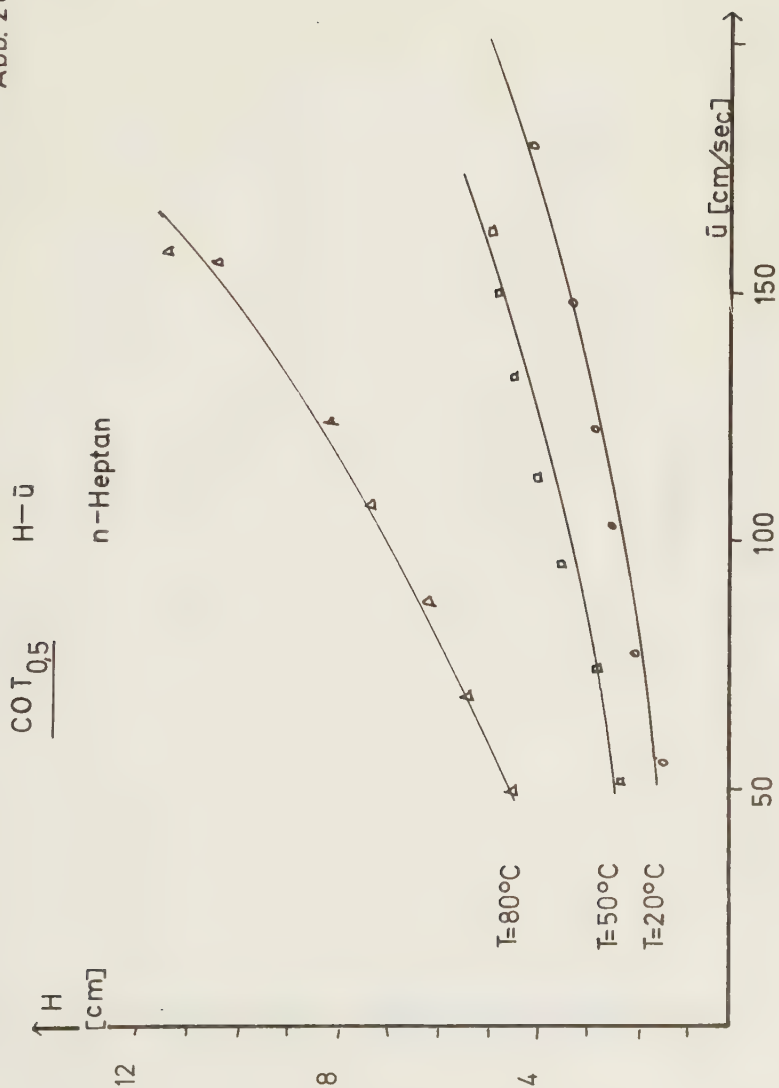


Abb. 29

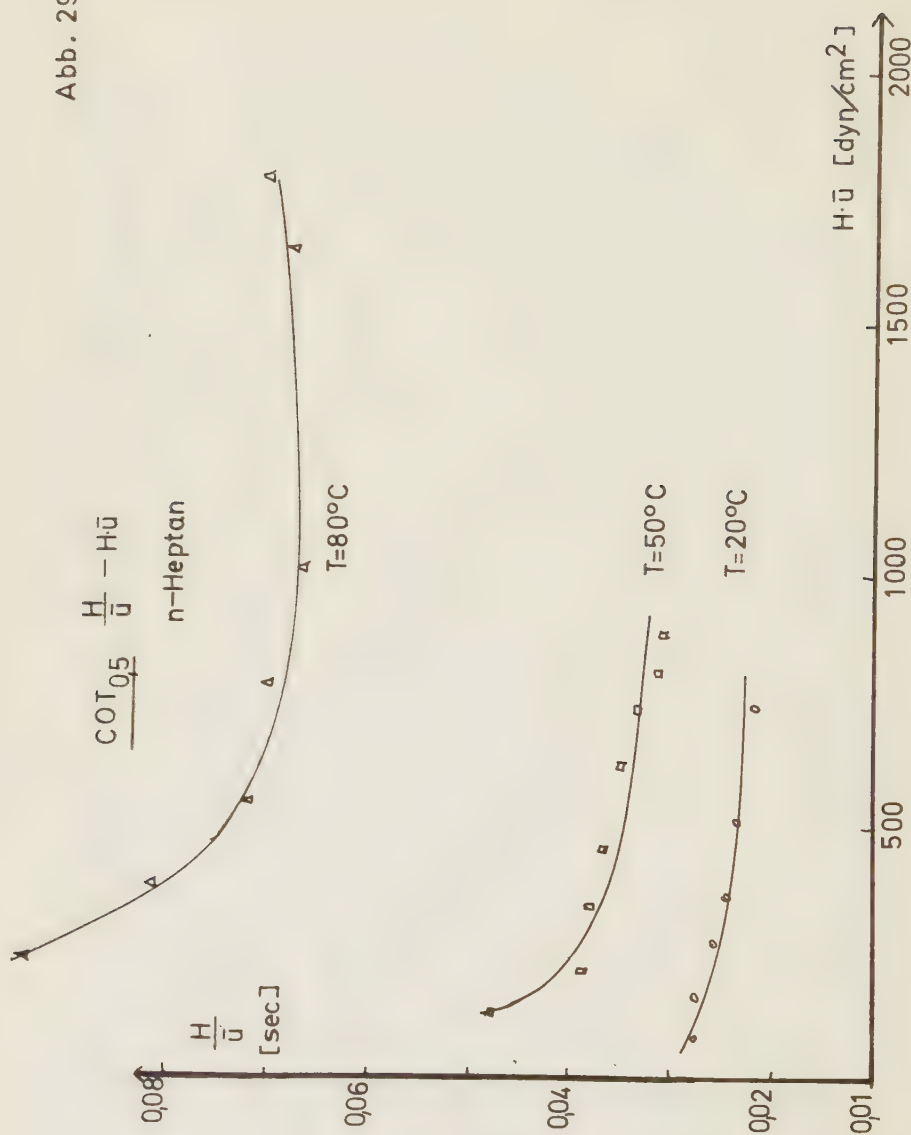


Abb. 30

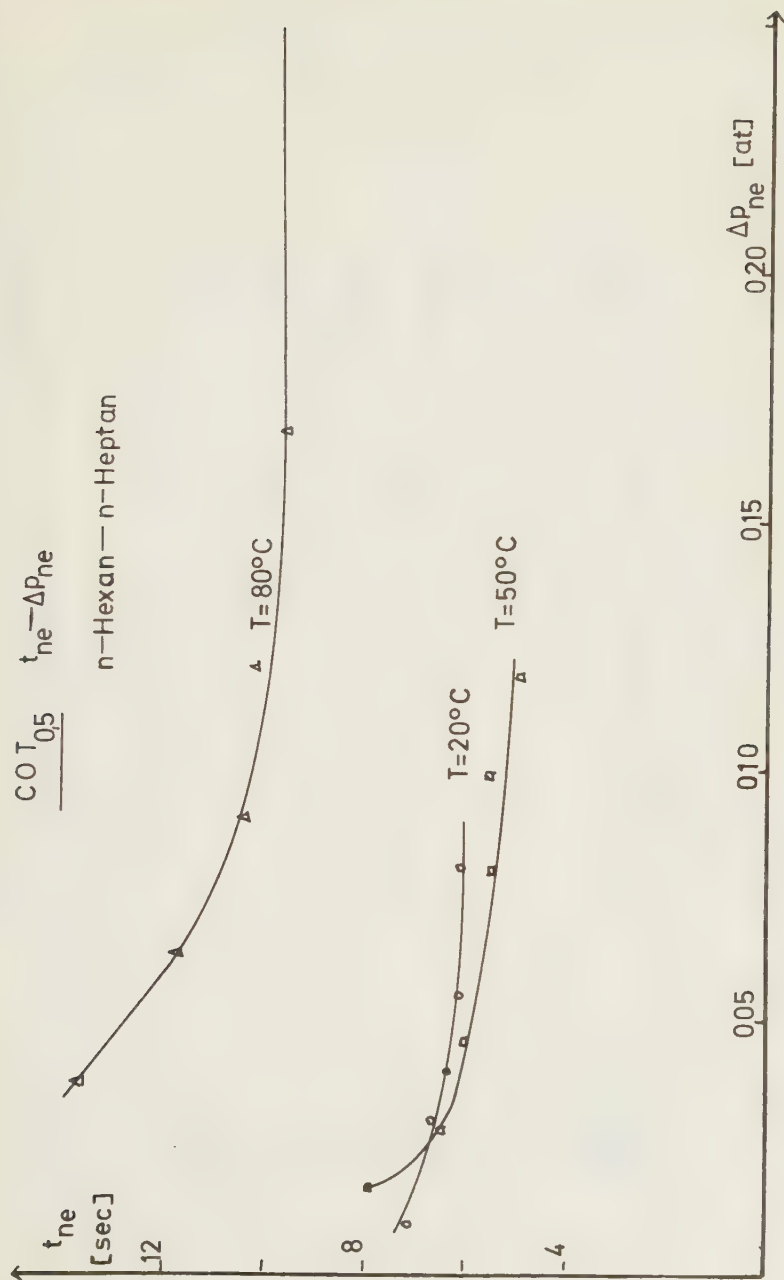


Abb. 31

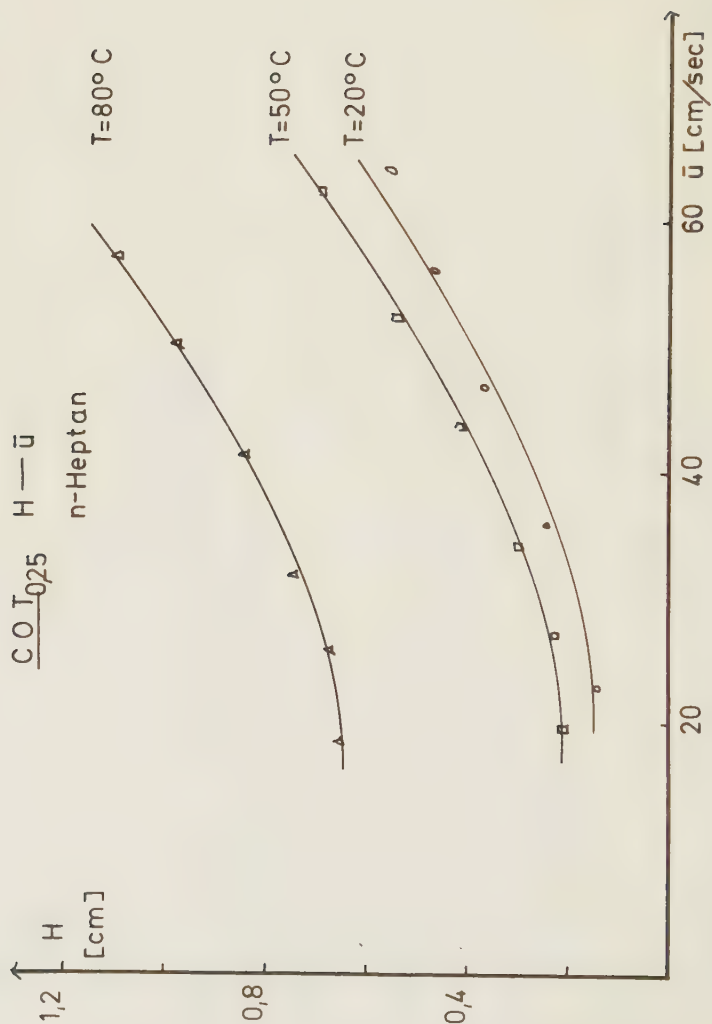


Abb. 32

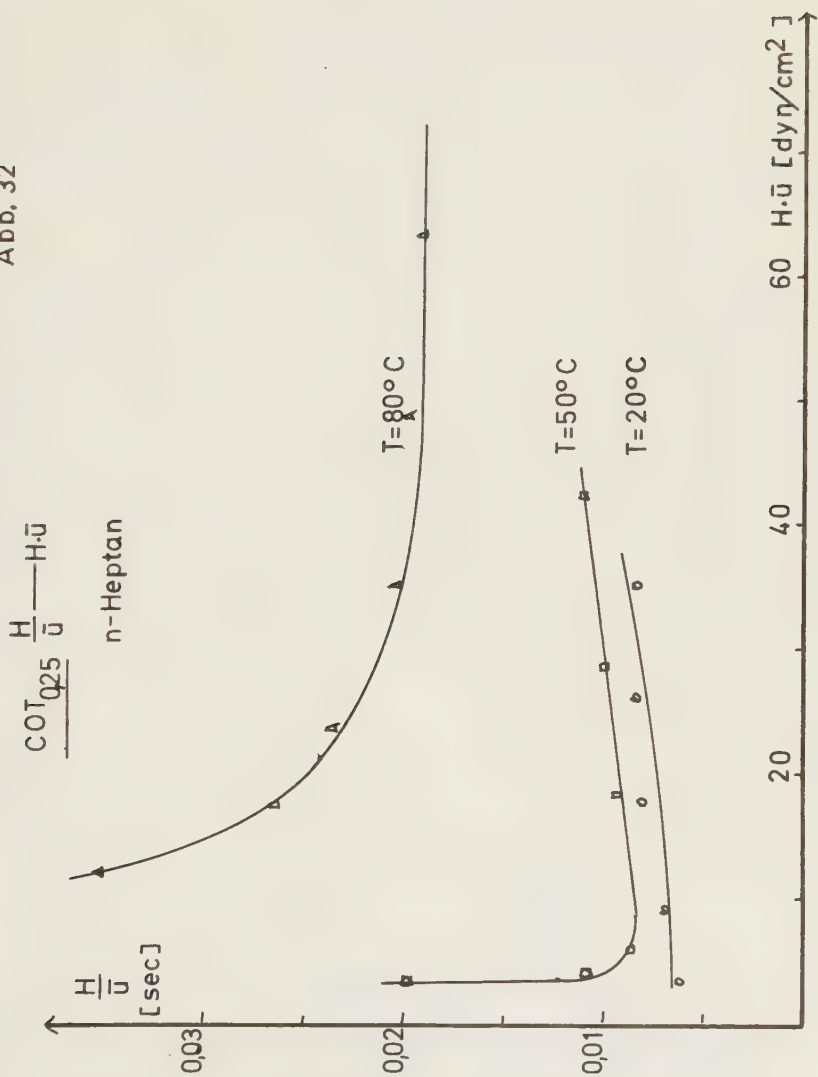
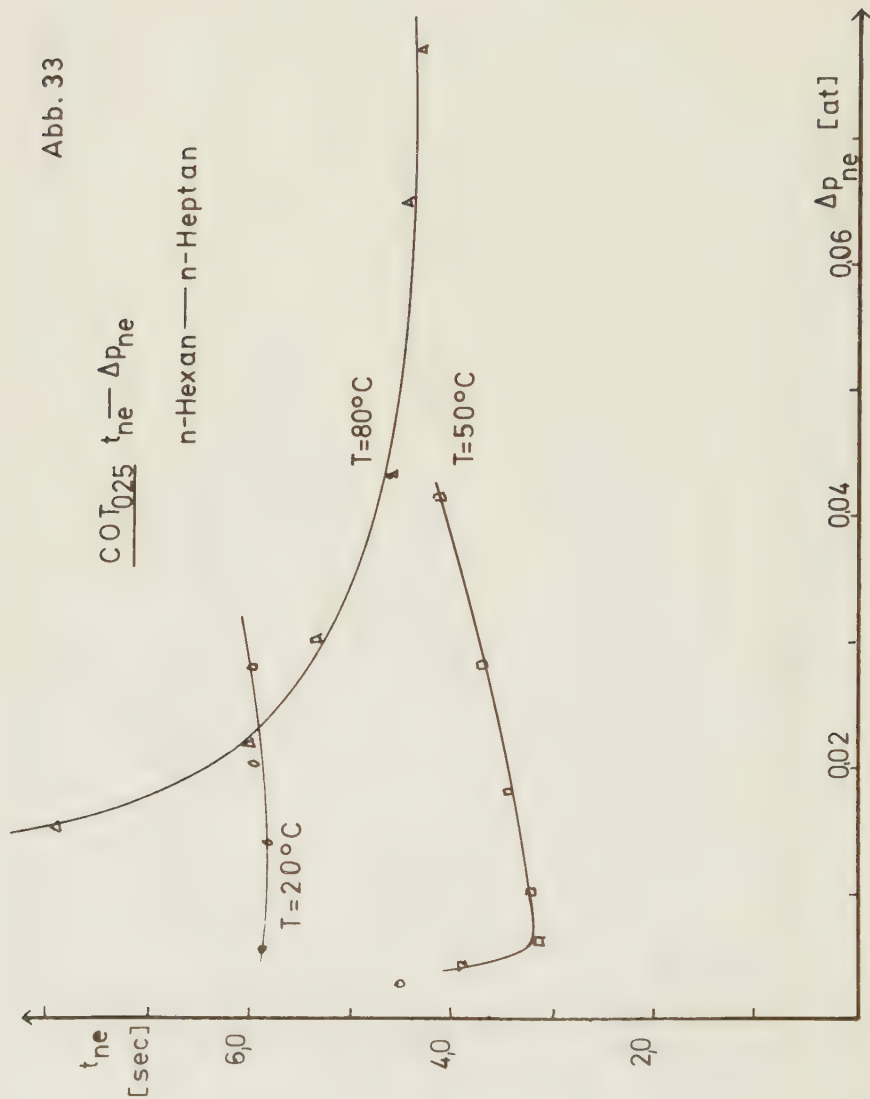


Abb. 33

$\frac{CO T_{0.25}}{t_{ne}} \overline{t_{ne} - \Delta p_{ne}}$

n-Hexan — n-Heptan



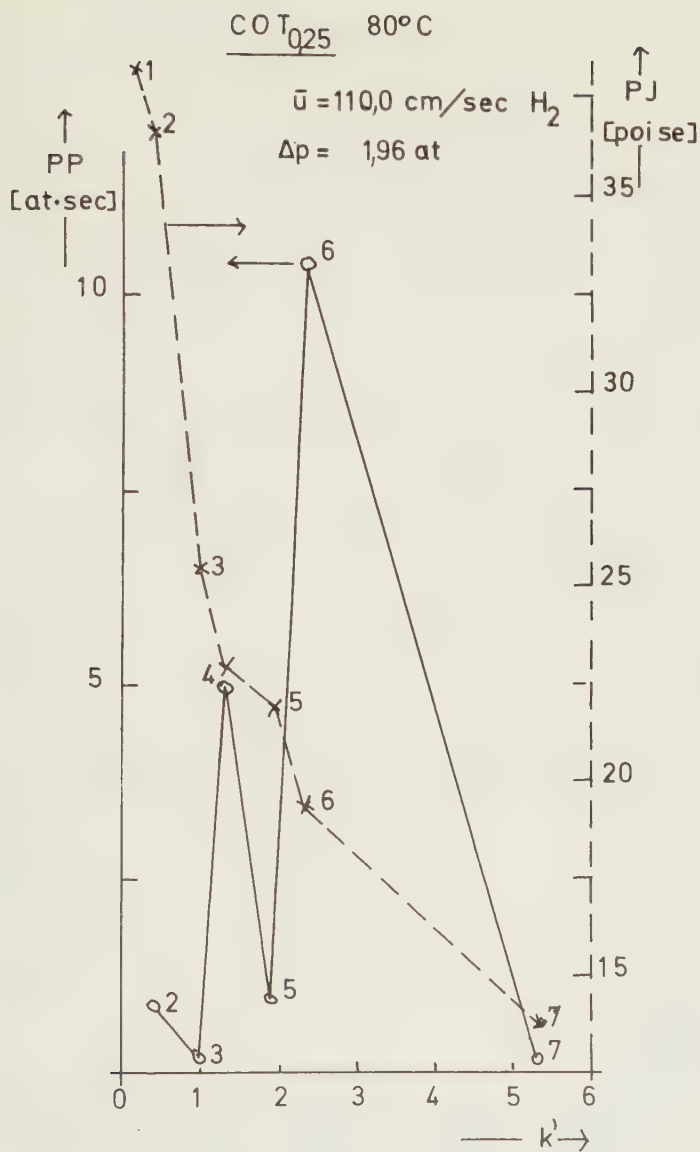
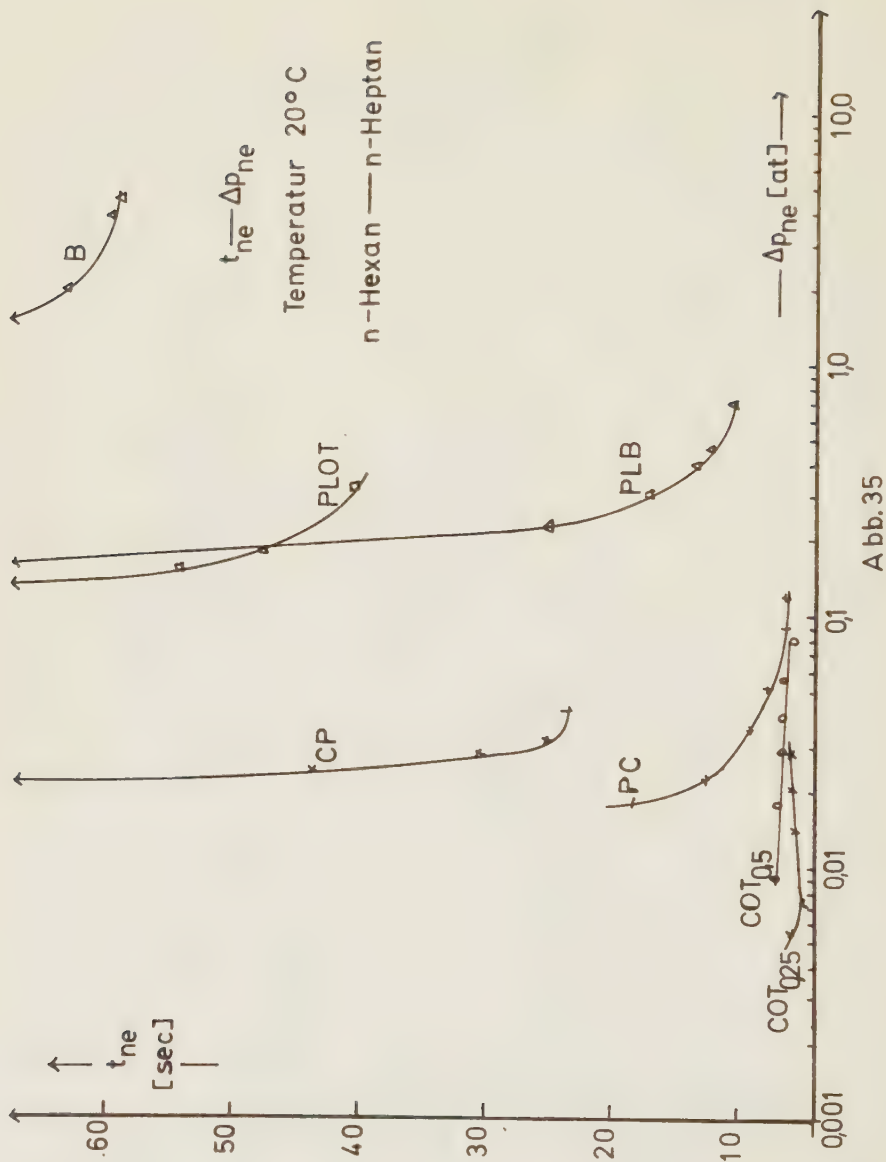


Abb. 34



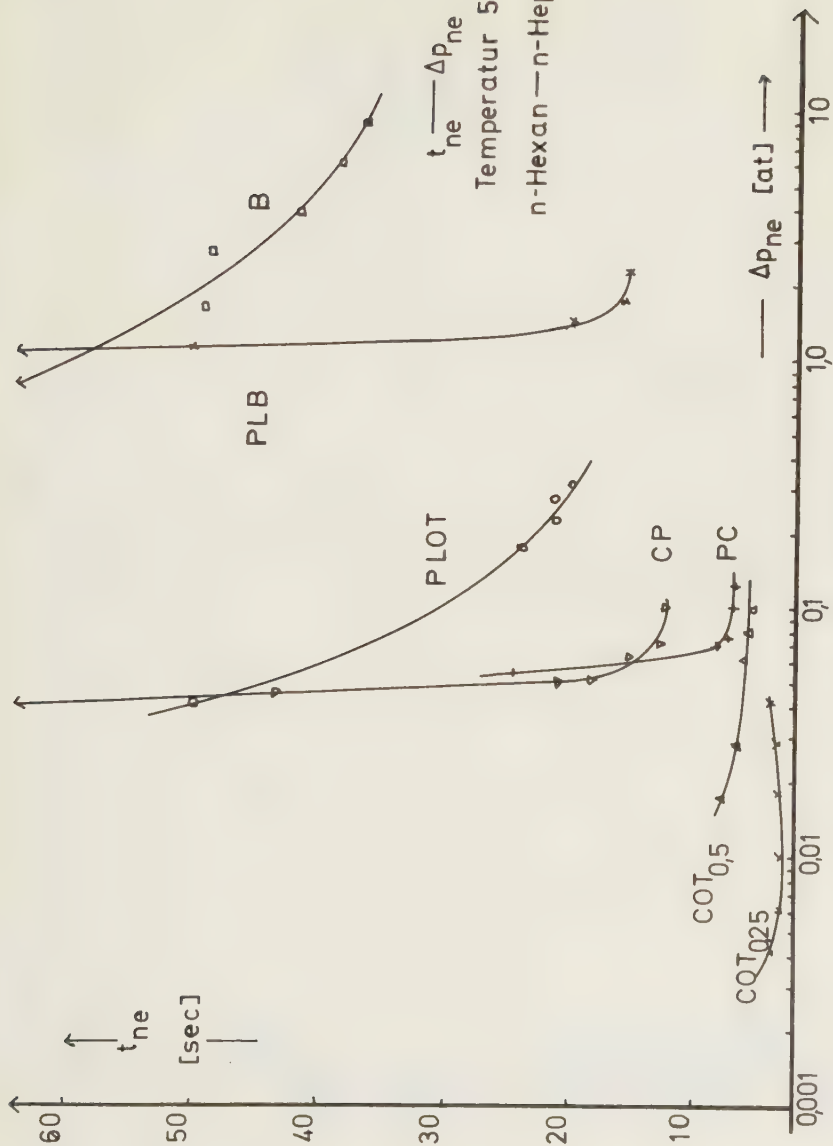


Abb. 36

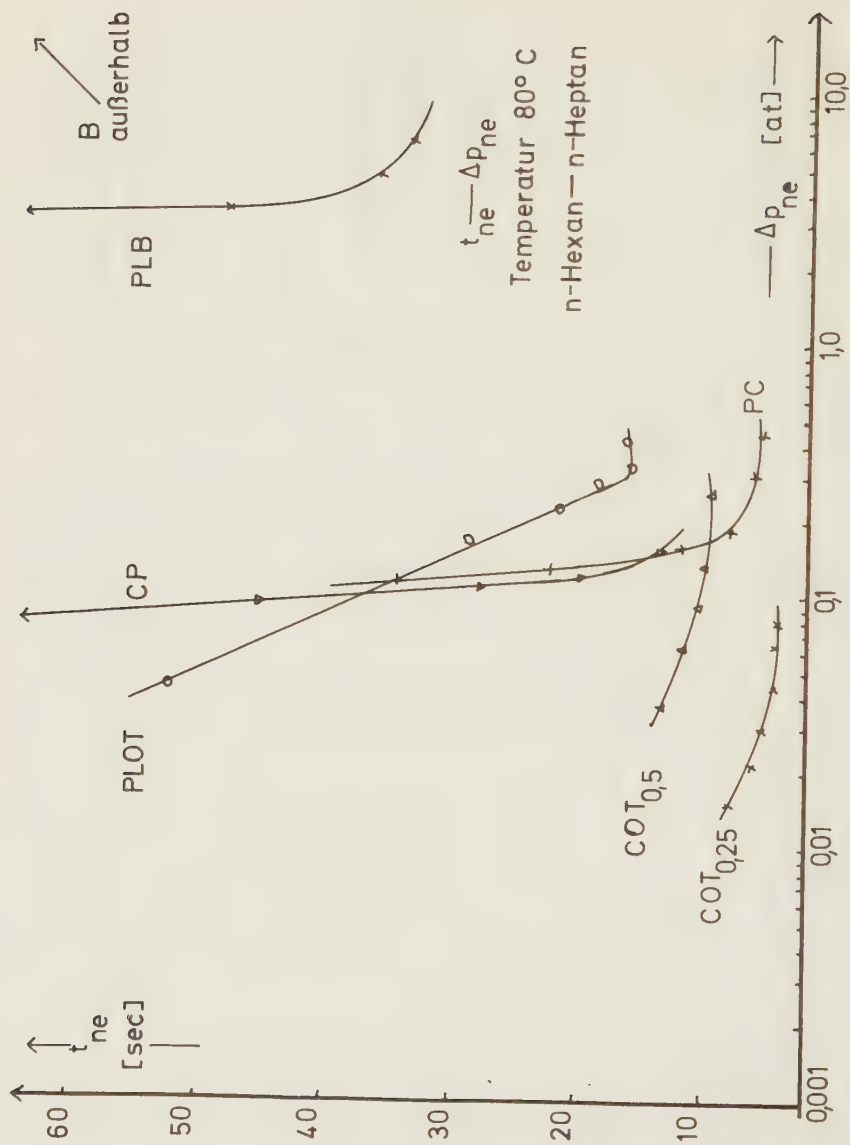


Abb. 37

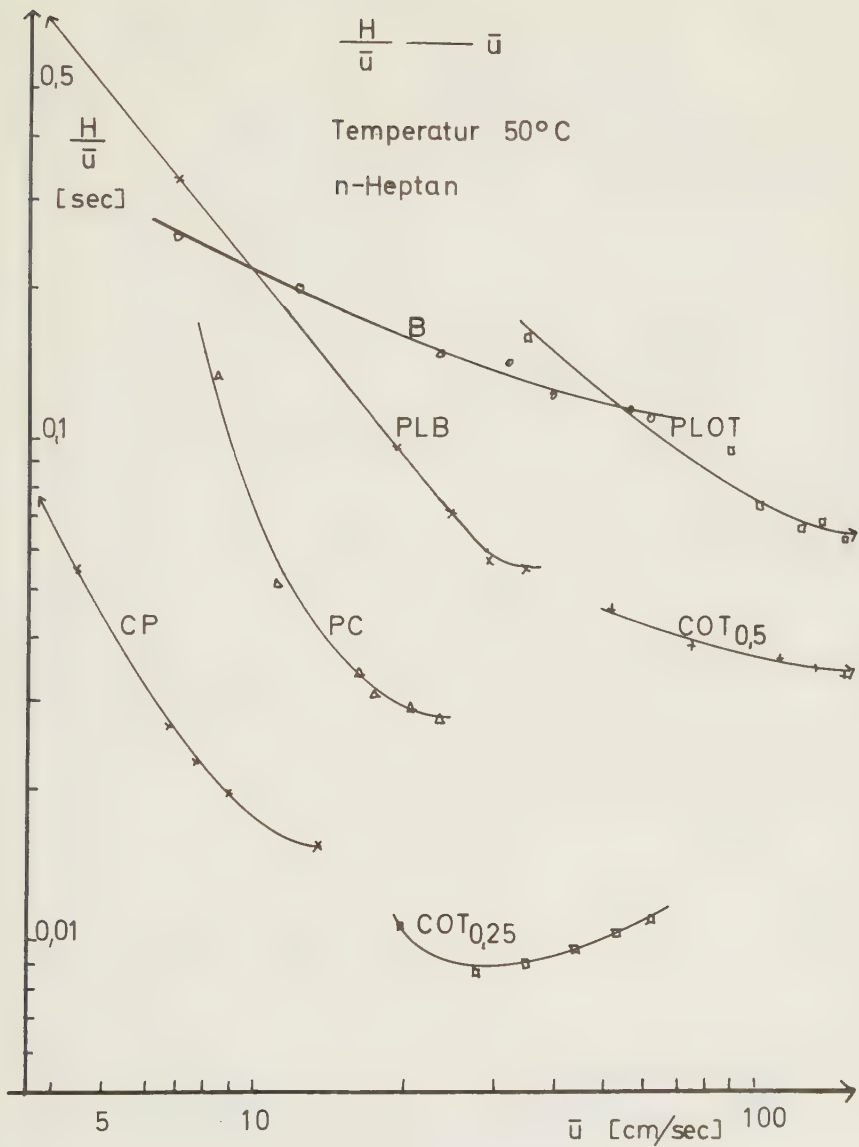


Abb. 38

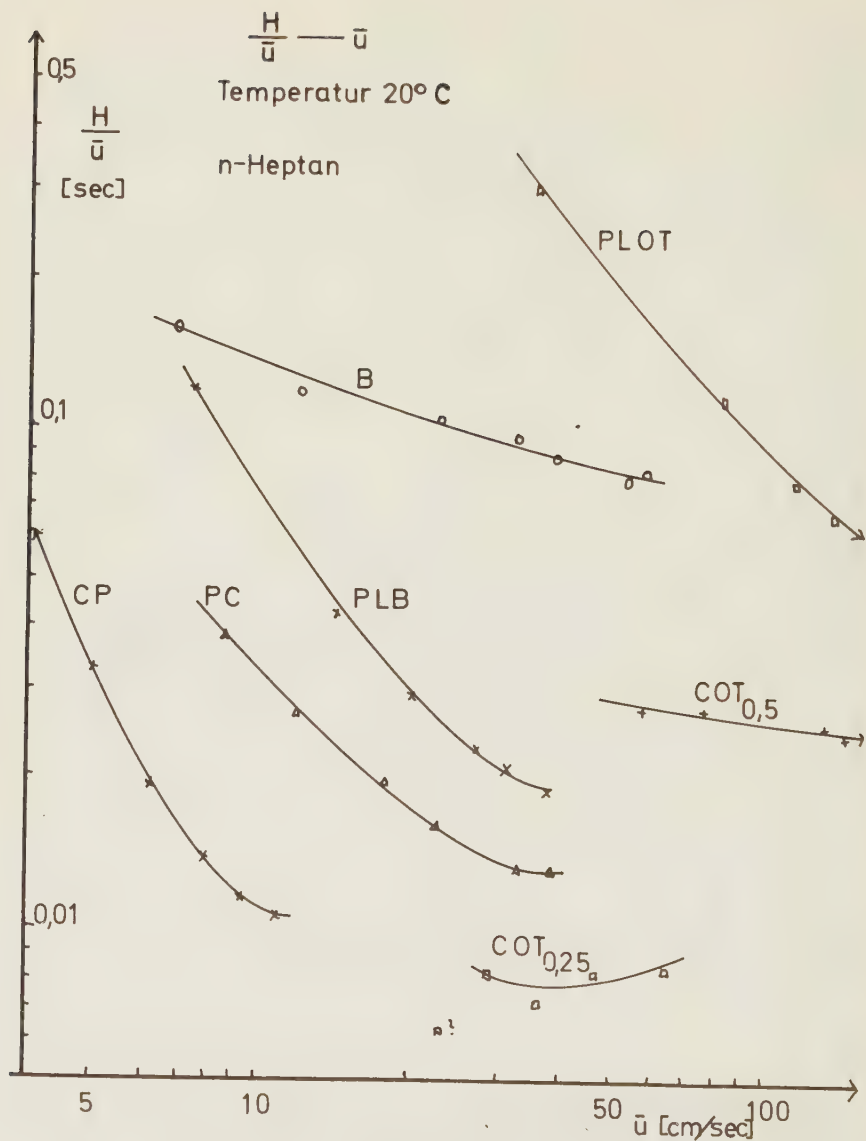


Abb. 39

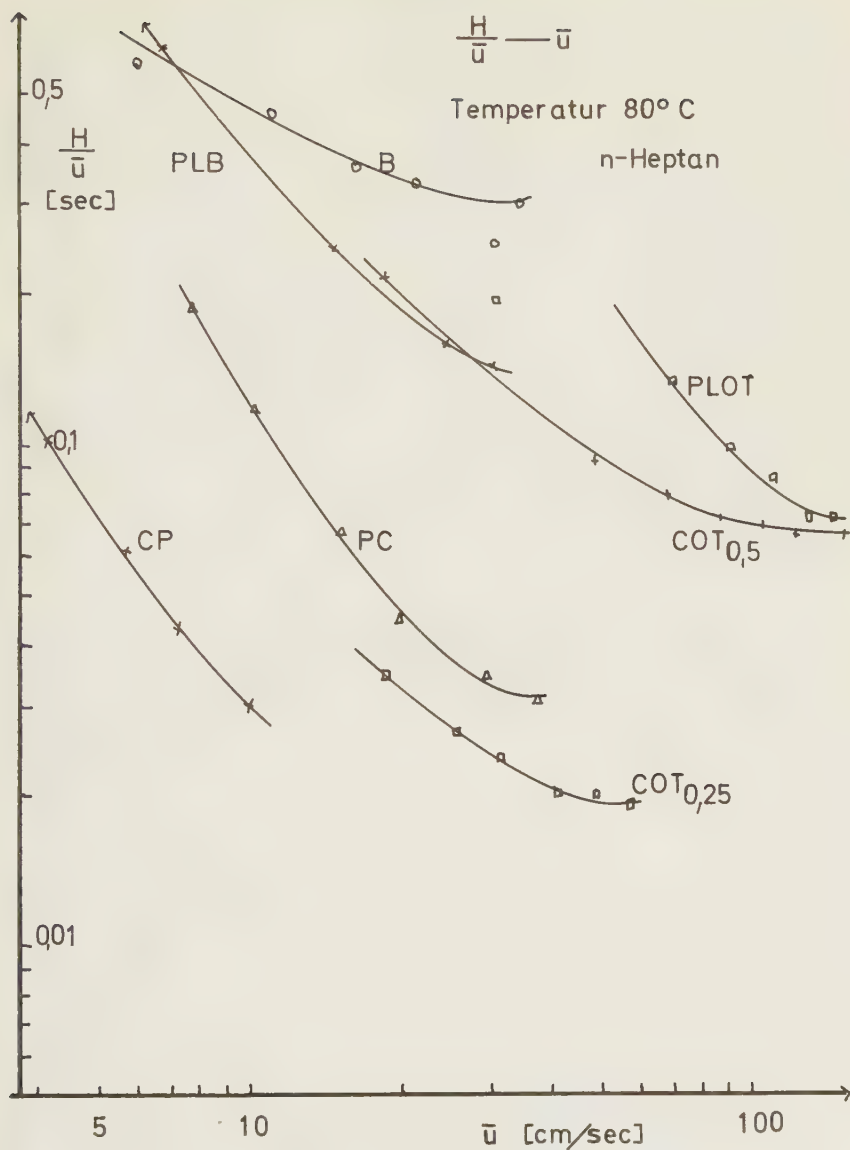
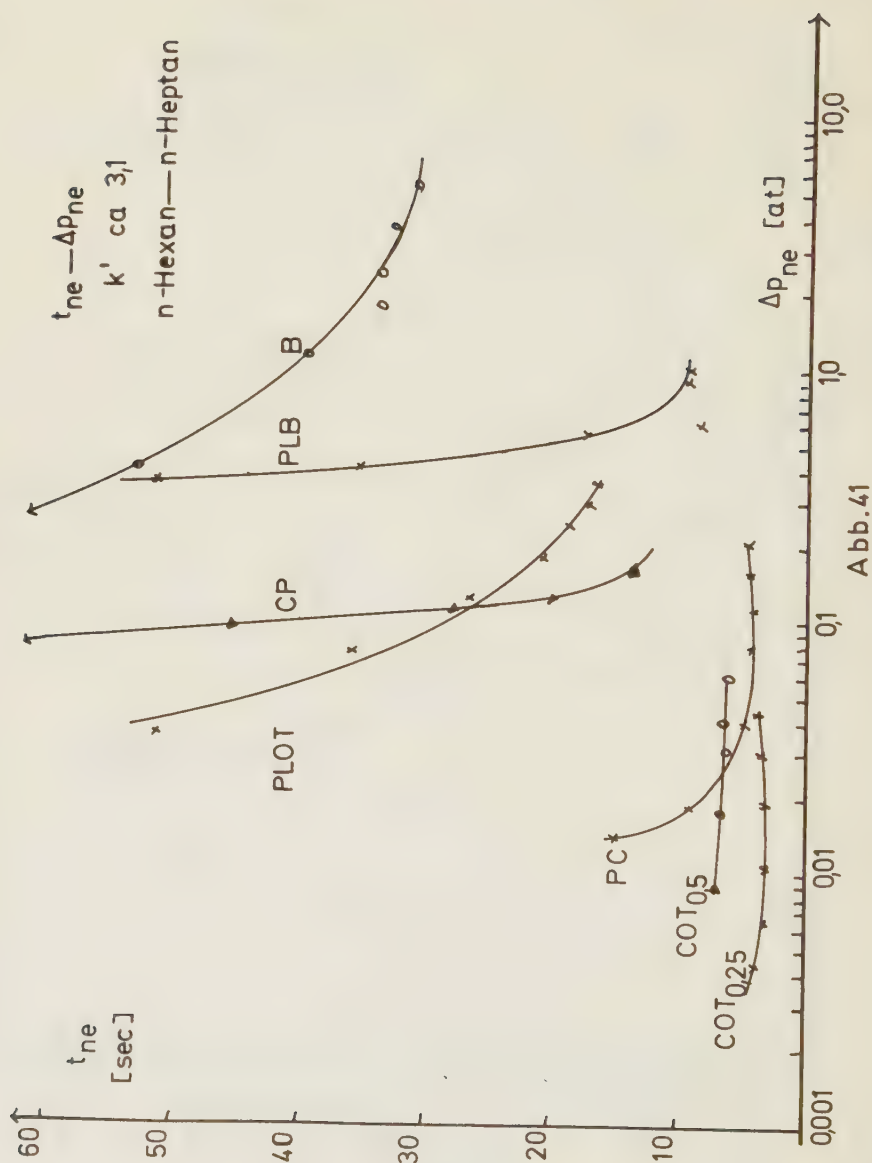


Abb. 40



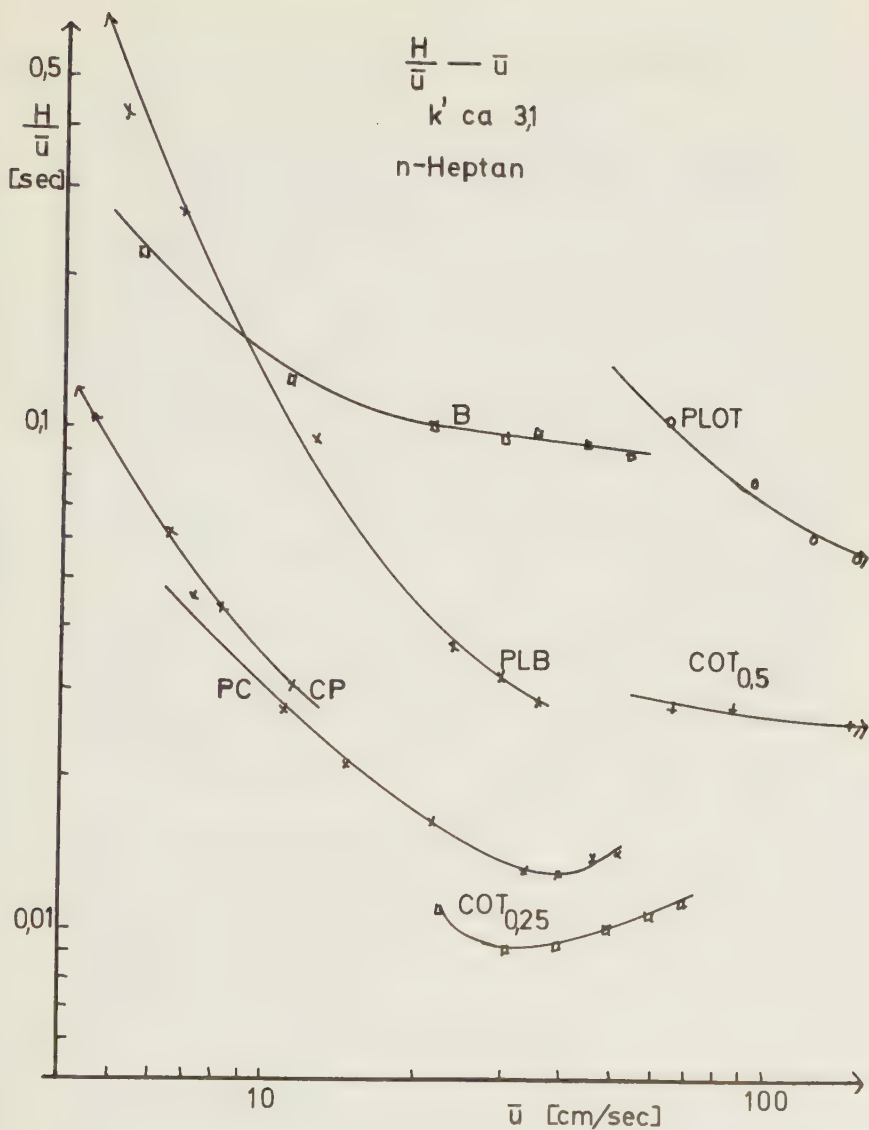


Abb. 42

VIII.1. Zusammenfassung.

Aufgrund zahlreicher Messungen konnte gezeigt werden, daß eine enge Beziehung zwischen den einzelnen Kolonnentypen besteht und, daß sie sich aufgrund von spezifischen Kolonnendaten in eine sinnvolle Ordnung bringen lassen.

Es konnte gezeigt werden, daß - bei sinnvoller Anwendung der Beziehungen für die Berechnung der notwendigen Betriebsdaten für eine gaschromatographische Trennsäule - bei der Optimierung sehr gute Ergebnisse erzielt werden können. Bei der Berechnung von Betriebsdaten für andere Trennungen als das Bezugstrennproblem ist die Berechnung nur für ähnliche k' -Werte befriedigend. Eine Verbesserung des Ergebnisses mit Hilfe der van Deemter-Gleichung führte nicht zum Ziel. Es gelingt lediglich die Richtung des Fehlers abzuschätzen und die Werte der Kolonne daraufhin gefühlsmäßig zu korrigieren.

Trotzdem stellen die Beziehungen zur Berechnung der notwendigen Kolonnengrößen eine unschätzbare Hilfe für den Analytiker dar. Nach Ausführung weniger Messungen ist es möglich, zur Optimierung sehr gute Berechnungen durchzuführen. Im anderen Falle kann man die Kolonne einigermaßen beschreiben und es genügen nur noch wenige Messungen, um sich an das Optimum heranzutasten.

Die Kolonnen wurden für das spezielle Trennproblem miteinander verglichen. Es zeigte sich, daß der Performance Index für den Analytiker praktisch wertlos ist. Auch der Performance Parameter gibt nicht immer die beste Kolonne für eine Trennung an, wenn man die kürzeste Analysenzeit t_{ne} sucht. Die Angabe beider Werte ist zweckmäßig. Man kann sowohl die Zeit als auch den geringsten notwendigen Aufwand an Zeit mal Druck übersehen.

Die Kolonnen allgemein und getrennt von einem Meßproblem zu vergleichen, ist unerlaubt, da der k' -Wert einen entscheidenden Einfluß besitzt.

Die Wahl einer Kolonne für eine bestimmte Analyse ist so zu treffen, daß der k' -Wert um 3,1 liegen soll. Hierzu ist die Kenntnis des Verteilungskoeffizienten notwendig. Substanzen mit großen k -Werten trennt man am besten mit Kolonnen, die einen hohen a -Wert besitzen. Z.B. COT - Kolonnen. Substanzen mit niedrigen k -Werten mit Kolonnen, die niedrigere a -Werte haben. Hierzu gehören z.B. CP-Kolonnen.

VIII.2. Ausblick

Um die Berechnung für die optimalen Kolonnendaten sicherer zu machen, ist die Kenntnis der Abhängigkeit der Bodenhöhe vom k' -Wert notwendig.

Die hierzu verwendete van Deemter-Gleichung ergab in vielen Fällen so schlechte Ergebnisse, daß es interessant wäre, die Abhängigkeiten des A-Terms zu untersuchen. Dieser wird bisher als konstant gesetzt. Bei einigen Messungen war er dies jedoch nicht und vor allem standen negative Werte im Gegensatz zur physikalischen Deutung. Negative Werte wurden immer dann beobachtet, wenn der Flüssigkeitsfilm relativ dick war, was sich analytisch durch Schwanzbildung und hohe k' -Werte bemerkbar machte. Außerdem wurde noch eine Abhängigkeit des A-Terms von der linearen Trägergasgeschwindigkeit beobachtet. Gelingt es, diese Unbestimmheiten zu ermitteln, dann wird es möglich sein, bei Kenntnis der notwendigen Kolonnendaten, jedes Trennproblem zu berechnen und sogar bei Mehrkomponentengemischen das gesamte Chromatogramm vorauszusagen. Die zeitraubende und vor allem Spezialisten erfordernde Methode von "trial and error" könnte dann abgelöst werden.

Verzeichnis der verwendeten Symbole

α	= V_g/V_l = Phasenverhältnis	
j	= Druckkorrektionsfaktor nach Martin und James	
j'	= Druckkorrektionsfaktor in Gleichung 13	
k	= Verteilungskoeffizient	
k'	= $k \cdot V_l/V_g = k/\alpha$ = Kapazitätsverhältnis	
n	= theoretische Bodenzahl	
p_i	= Druck am Eingang der Kolonnen	at
p_o	= Druck am Ausgang der Kolonnen	at
Δp	= $p_i - p_o$ = Druckabfall längs der Kolonne	at
Δp_{ne}	= notwendiger Druckabfall längs der Kolonne	at
r_{12}	= relative Retention, relative Flüchtigkeit	
t_o	= Retentionszeit für das Inertgas	sec
t_R	= $t_o(1+k')$ = Retentionszeit	sec
t_R'	= $t_R - t_o = k't_o$ = Reduzierte Retentionszeit	sec
t_{ne}	= Notwendige Analysenzeit	sec
$\bar{u}$	= Mittlere lineare Geschwindigkeit des Trägergases	cm/sec
w	= Peakbreite an der Grundlinie	sec
N	= Effektive Bodenzahl	
N_{ne}	= Notwendige Anzahl von effektiven Böden	
K	= Permeabilität	cm ²
PP	= Performance Parameter	at, sec
PI	= Performance Index	poise
η	= Viskosität des Trägergases	poise
F	= Volumengeschwindigkeit am Ausgang der Kolonne	ml/min
L	= Kolonnenlänge	cm
q	= $\frac{p_i}{p_o}$	

Literaturverzeichnis

1. James, A.T. and Martin, A.J.P., Biochem. J., 1952,
20 , 679
2. Keulemans, A.J.M., Gas Chromatographie
Verlag Chemie G.m.b.H.
Weinheim, 1959
3. Heine, E., Dissertation, Universi-
tät Frankfurt/M. 1963
4. Halasz, I. "Fifth Gas Chromato-
Hartmann, K. graphy Symposium 1964
Heine, E. Brighton"
5. Glueckauf, E., Trans Faraday Soc., 1955
51, 34
6. Craig, J., J.biol.Chem., 1944
155, 519
7. Klinkenberg, A., Chem. Engng.Sci., 1956,
Sjenitzer, F. 5, 258
8. Golay, M.J.E., Analyt.Chem., 1957,
29 , 928
9. Purnell, J.H., Nature, London, 1959
184, 2009
10. Desty, D.H. "Gas Chromatography 1961,"
Goldup, A., Lansing
Swanton, W.T., Ed. N.Brenner, J.E.Callen
and M.D.Weiss
11. Purnell, H., "Gas Chromatography "
New York: Wiley, 1962 p.58
12. Gregg, S.J., Oberflächenchemie fester
Stoffe, VEB-Verlag Technik,
1958, p 131

13. Reisch, J.C.
Robinson, C.H.
Wheelock, T.D.,
"Gas Chromatography 1962"
Lansing
Ed. N. Brenner, J.E. Callen,
M.D. Weiss, New York:
Academic Press, p 91

14. Deemter, J.J. van,
Zuiderweg, F.J.
Klinkenberg, A.,
Chem. Engng. Sci 2,
271, 1956

15. Lewin, W.K.,
Industr. Engng. Chem. 14,
492, 1922

16. Peters, W.A.,
Industr. Engng. Chem. 14,
476, 1922

17. Golay, M.J.E.
"Gas Chromatography 1958,"
Amsterdam
Ed. D.H. Desty, London:
Butterworth, 1958, p 36

18. Golay, M.J.E.,
"Gas Chromatography 1961,"
Lansing
Ed. N. Brenner, J.E.
Callen and M.D. Weiss
New York: Academic Press,
1962, p 11

19. Desty, D.H.
Gulduo, A.
"Gas Chromatography 1960"
R.P.W. Scott, ed. p 1962,
Butterworth, London, 1960

20. Bohemen, J.
Purnell, J.H.
"Gas Chromatography 1958,"
Proceedings of the
second Symposium, Amsterdam,
May, 1958.

21. Golay, M.J.E.
Siehe 20, p 36

22. Littlewood, A.B. "Gas Chromatography," Academic Press New York/ London, 1962
23. Hartmann, K., Diplomarbeit, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Frankfurt am Main, 1959
24. Wegner, E.E., Dissertation, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Frankfurt/Main, 1961.
25. Horvath, C., Dissertation, Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Frankfurt am Main, 1963
26. Golay, M.J.E., "Gas Chromatography" ed. by Coats, Noebels, Fagerson, Academic Press, New York, 1958 p.1
27. Kaiser, R., Chromatographie in der Gasphase II. Teil: Kapillarchromatographie B.I. Hochschultaschenbücher Bd. 23
28. Halasz, I. Anal. Chem. 38 , 978, 1961
Schneider, W.

Die vorliegende Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Professor Dr. I. Halász am Institut für physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe - Universität in Frankfurt am Main angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. I. Hálasz, danke ich für die Themenstellung, die Hilfsbereitschaft und die zahlreichen Anregungen, mit denen er diese Arbeit unterstützte.

Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. H. Hartmann, der mir die Arbeit am Institut ermöglichte.

Besonders bedanke ich mich für die finanzielle Sicherstellung, die ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter genoss und bei der Max Buchner-Forschungstiftung, beim Hessischen Ministerium für Wirtschaft und Verkehr sowie beim Bundesministerium für Wissenschaft und Forschung für die Bereitstellung sonstiger Mittel.

Ferner danke ich allen Mitarbeitern der Gruppe Professor Dr. I. Halász für die zahlreichen Diskussionen und die Unterstützung, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen.

Herrn W. Schneider, Scholven Chemie, danke ich für die Herstellung der gepackten Kapillarkolonnen.

LEBENS LAUF

Am 23. August 1928 wurde ich als Sohn des Postangestellten Karl Hartmann und seiner Ehefrau Luise, geborene Kaiser, in Frankfurt am Main geboren.

Von 1935 bis 1939 besuchte ich die Volksschule und trat dann in die Wöhlerschule, Realgymnasium für Jungen, in Frankfurt am Main ein. Nach einjähriger Unterbrechung der Schulzeit wegen Dienst in der Wehrmacht, erhielt ich 1948 das Reifezeugnis.

Anschließend trat ich als Lehrling in das Laboratorium für Adsorptionstechnik in Bad Homburg v.d.H. ein und legte 1950 die Laborantenprüfung ab.

Ab Wintersemester 1950 begann ich an der Universität in Frankfurt am Main mit dem Studium. 1958 legte ich die Diplom-Hauptexamens-Prüfung ab und fertigte 1958/59 am Institut für physikalische Chemie unter der Leitung von Dozent Dr.I.Halász meine Diplomarbeit an.

Als Angestellter trat ich anschließend in die Firma Hartmann u. Braun, Frankfurt am Main, ein. Von hier wurde ich 1963 zur Anfertigung der vorliegenden Dissertation beurlaubt, die ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr.I. Halász am Institut für physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität anfertigte.

